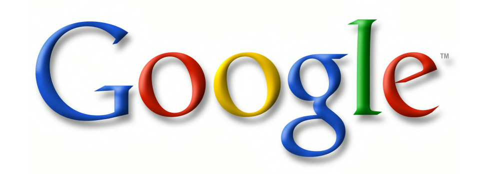
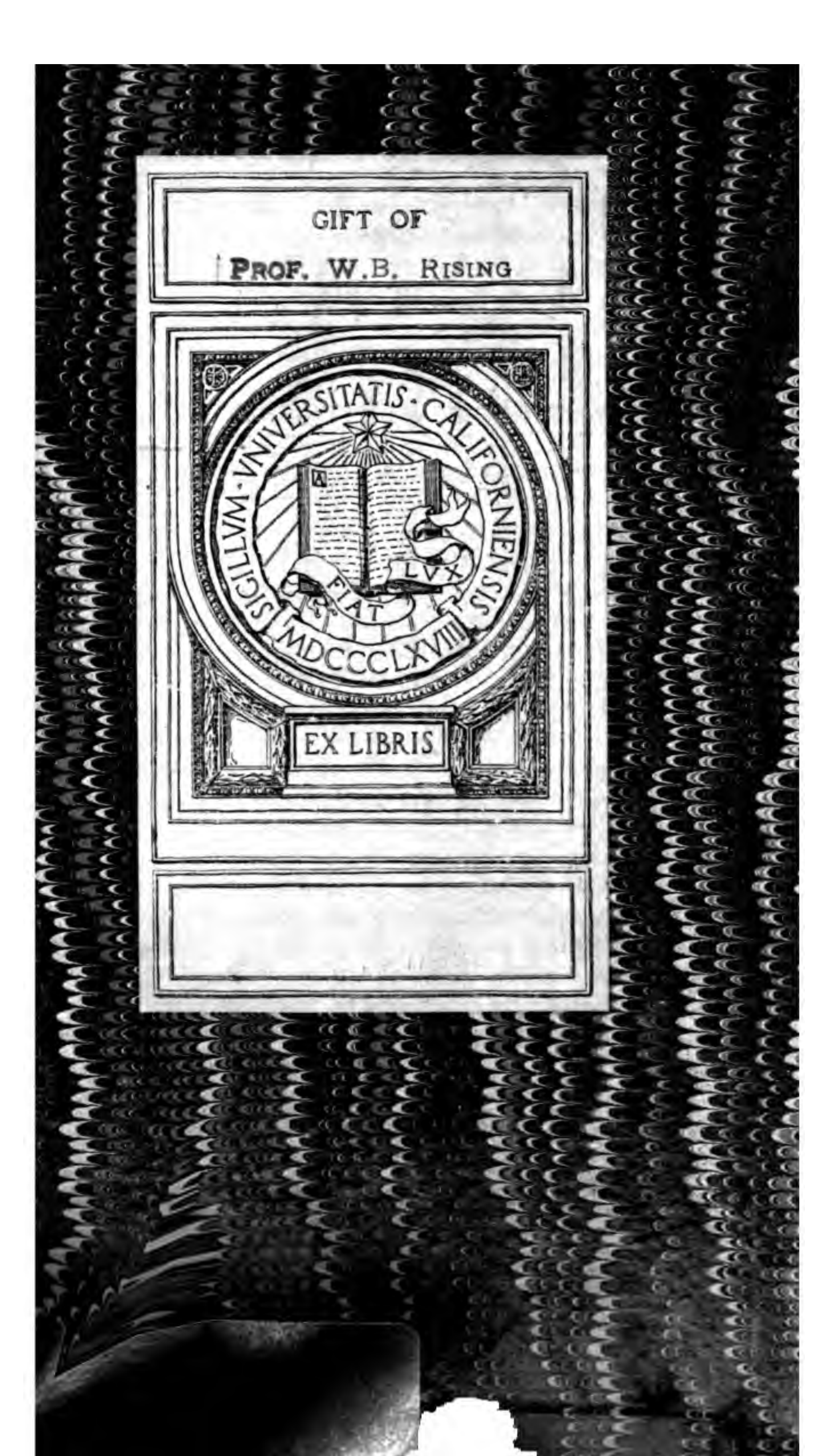
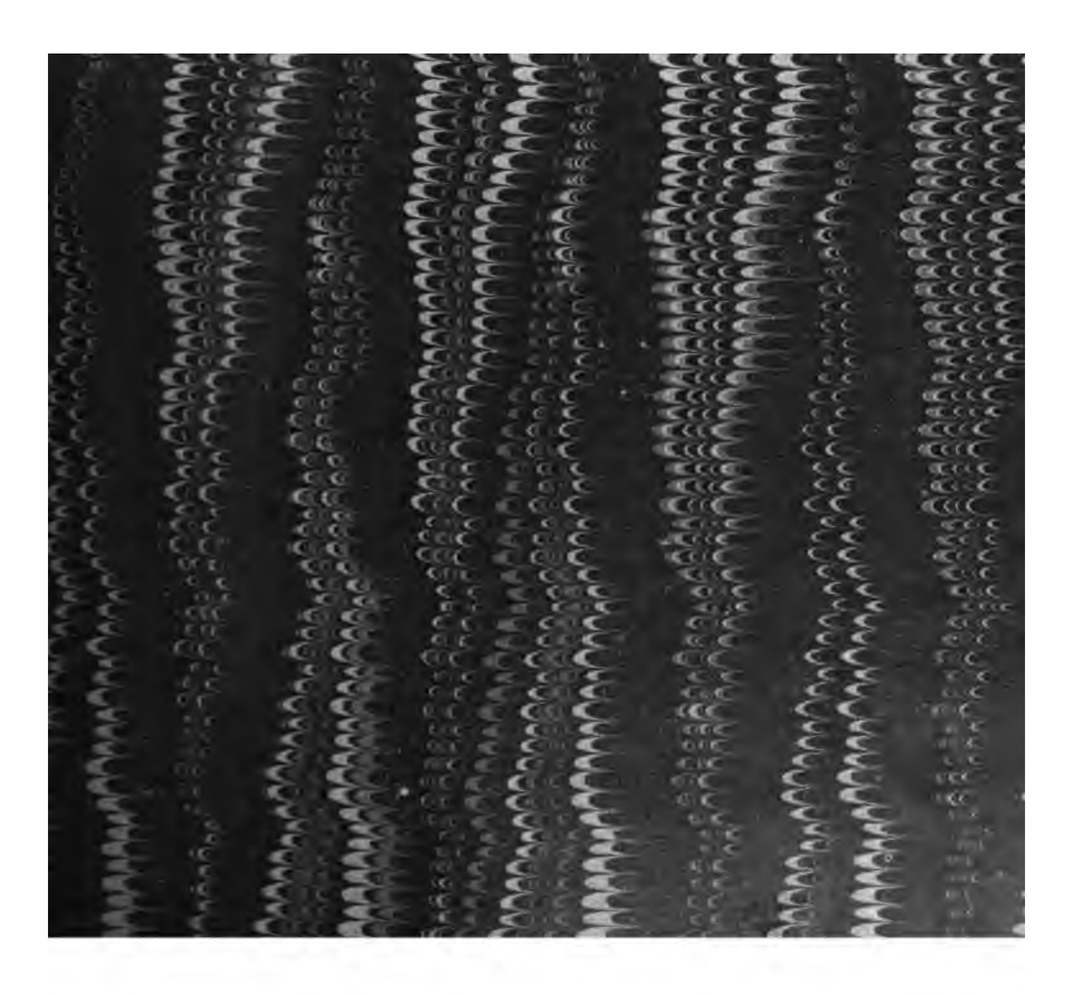
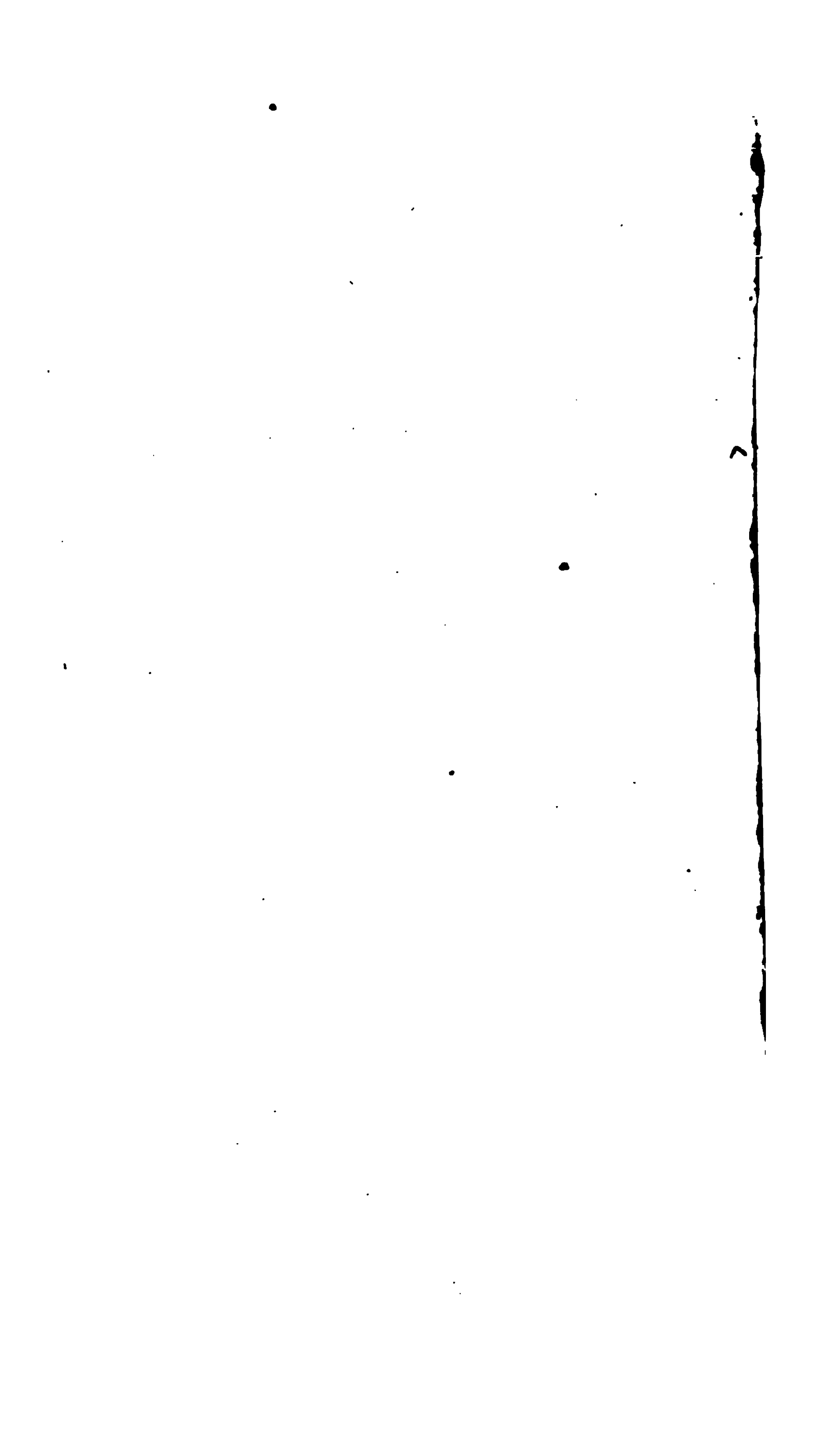
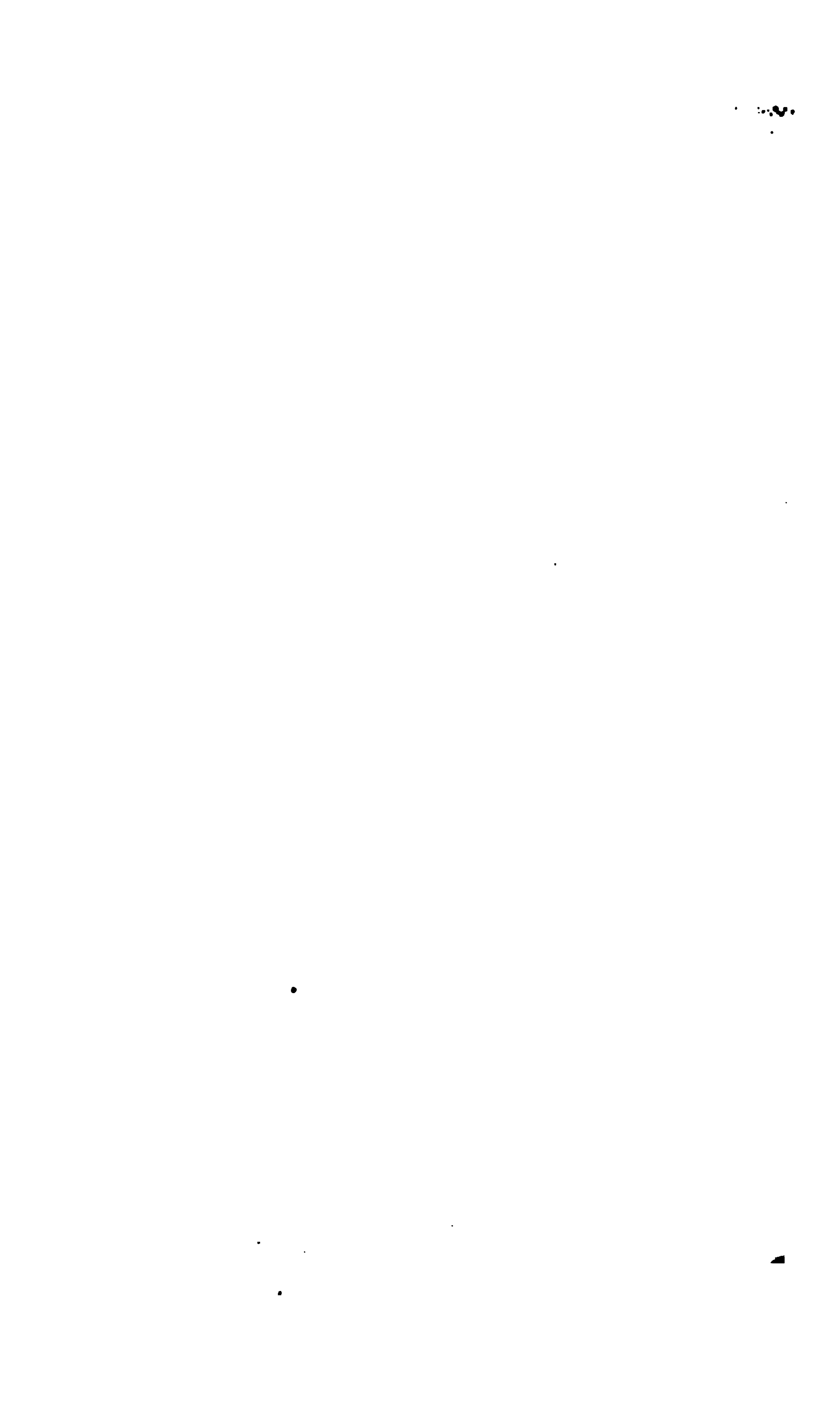





GIFT OF
PROF. W.B. RISING
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS









13147

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS UND DER PHARMACEUTISCHEN LEHRANSTALT ZU WIESBADEN, PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE AM LANDWIRTHSCHAFTLICHEN INSTITUTE DASELBST.

ELFTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND SECHS LITHOGR. TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1872.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Casselmann und H. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von W. Casselmann und H. Fresenius.

IV. Specielle analytische Methoden. Von W. Casselmann, H. Fresenius und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche. Von W. Casselmann und H. Fresenius.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von C. Neubauer.

V. Atomgewichte der Elemente. Von **H. Fresenius.**



Ueber die Bestimmung des Kupfers und einiger anderer Metalle auf electrolytischem Wege.

Mitgetheilt

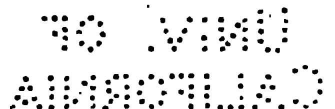
von der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction in Eisleben.

(Hierzu Taf. I. u. II.)

Die Abhandlung: «Ueber die Bestimmung des Kupfergehalts aus Schiefern nach prämiirten Methoden», welche in der Zeitschrift für analytische Chemie 1869 Heft I, ferner in der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem Preussischen Staate 17. Band (1869) S. 341 u. f., endlich in der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung Aufnahme gefunden hat, lieferte die Beschreibung zweier Methoden, welche prämiirt wurden. Die eine, von Herrn Dr. Steinbeck, basirte auf Titrirung mit Cyankalium aus unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln dargestellten Lösungen; die andere, von Herrn C. Luckow vorgeschlagene, gipfelte in der Abscheidung des Kupfers als Metall durch den galvanischen Strom.

In den Schlussbemerkungen zu der angeführten Abhandlung wurde bereits angedeutet, dass die Kupferbestimmung auf dem Wege der Electrolyse grosse Vorzüge vor andern Bestimmungsmethoden haben möchte.

Mehrere dieser Vortheile wurden namhaft gemacht, obgleich man sich damals sagen musste, dass manche Erscheinung noch nicht aufgeklärt, manche Störung zu beseitigen sei und die bis dahin nur auf Bestimmung des Kupfergehalts aus Schiefern gerichtete Prüfung auf andere Substanzen mit grösserem oder geringerem Kupfergehalt und von verschiedener Zusammensetzung ausgedehnt werden müsse, wenn die Methode selbst nicht blos localen Werth haben sollte. Erwähnt wurde auch bereits, dass man gegründete Hoffnung habe, das electrolytische Verfahren auch für kupferreiche Substanzen anwenden zu können, dass aber die zu diesem Zwecke angestellten Versuche noch nicht gelungen seien. Die



damals gesammelten Erfahrungen genügten noch nicht für Anwendung der Electrolyse auf alle im Mansfeldischen vorkommenden Proben, die Anwesenheit grösserer Mengen Eisen störte bedeutend, die Farbe des Kupferspiegels liess öfters eine gleichzeitige Abscheidung anderer Stoffe vermuthen und diese Unsicherheiten waren nicht geeignet, das electrolytische Verfahren für die meisten kupferhaltigen Stoffe, am wenigsten für alle Vorkommnisse zu empfehlen.

Diese Anschauungsweise hat sich im Laufe der Zeit wesentlich geändert. Durch unablässiges Studium, durch eine Reihe von Erfahrungen, oft durch einfache Handgriffe, im Allgemeinen durch leicht ausführbare Abänderungen in der Arbeitsweise, ist es gelungen, dem Verfahren einen ansehnlichen Kreis zu eröffnen und dasselbe schon jetzt auf einen beachtenswerthen Grad von Vollkommenheit zu bringen. Ein Abschluss ist jedoch keineswegs erlangt, das Streben vielmehr gegenwärtig auf Vereinfachung der Batterien, auf billige, sichere Erzeugung des electrischen Stromes von andauernder, beliebig zu regulirender Stärke gerichtet.

Man darf schon jetzt die Hoffnung als begründet bezeichnen, dass noch weit grössere Einfachheit Platz greift, ja dass das Verfahren zu Metallabscheidungen in grösserem Maassstabe führen wird.

Schon in den Anfangsmonaten des Jahres 1869 gelang die Kupferbestimmung aus Spursteinen mit ca. 65 Proc. Kupfer bei 3—7 Proc. Eisengehalt durch 2 bis 3mal so starken electrischen Strom als für Schieferproben angewendet wurde und unter Vergrösserung des Platincylinders für den Niederschlag. Dagegen traten der Kupferbestimmung aus Rohsteinen mit 17 bis 24 Proc. Eisengehalt Sckwierigkeiten dadurch entgegen, dass durch Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenoxydul gleichzeitig mit der Kupferreduction an der negativen Electrode, braunschwarze Färbungen der Metallsolution entstanden, welche mit fortschreitender Kupferausfällung zunahmen und stets ausserhalb des Platincylinders, wo die Einwirkung des Sauerstoffs gering war, sich zeigten, während innerhalb des Cylinders, wo Sauerstoff im Ueberfluss entwickelt wurde, keine solche Ausscheidungen sichtbar waren. Diese Beobachtung gab den Fingerzeig zur Abänderung der Platincylinder, an welchen sich das Kupfer ansetzt. Man construirte Platinkegel und richtete sein Augenmerk auf gleichmässige Vertheilung des am positiven Pole sich entwickelnden Sauerstoffs innerhalb und ausserhalb des Platinmantels. Wir werden unten hierauf zurückkommen. Schon im Sommer 1869 konnte die Verfügung getroffen werden, dass alle von Antimon und Arsenik event.

Wismuth freien Substanzen (diese Metalle schlagen sich auf dem Kupfer nieder und schwärzen dasselbe) im Laboratorium zu Eisleben durch das electrolytische Verfahren auf Kupfer zu probiren seien. Dass durch dasselbe scharfe Resultate erlangt werden, hatten umfängliche Prüfungen gegen die schwedische und Rose'sche Bestimmungsmethode ausreichend erwiesen. Letztere Methoden sind bereits verlassen.

Verfahren bei electrolytischer Bestimmung des Kupfers aus reichen Geschicken verschiedener Zusammensetzung und aus Schlacken.

Da die Electrolyse aus salpetersaurer Solution der Metalle stattfindet, so liegt es nahe, die Lösungen mit Salpetersäure zu bewirken. Dies kann jedoch nur bei metallischem Kupfer, reinen Kupferlegirungen und Oxyden (Kupferaschen) geschehen und muss die nach bewirkter Lösung als Ueberschuss verbliebene freie Säure verdampft, resp. mit Ammoniak neutralisirt werden, damit das für den Erfolg der Electrolyse festzuhaltende Verhältniss von freier Salpetersäure (20 Volumina von 1,2 spec. Gewicht auf 200 Volumina Probeflüssigkeit) hergestellt werden kann.

Diejenigen Erze und Hüttenproducte, welche sich nicht vollständig in Salpetersäure lösen, müssen unter Mitanwendung kräftig wirkender Schwefelsäure behandelt werden. Dahin gehören die Verbindungen mit Schwefel (Spursteine, Rohsteine etc.)

Der Sicherheit wegen und weil der in gelben Massen oder geschmolzenen Kugeln sich ausscheidende Schwefel nicht immer kupferfrei ausfällt, empfiehlt sich auch für solche durch Salpetersäure zersetzbare Verbindungen der sicherste Aufschliessungsmodus, Königswasser und Schwefelsäure. Auch kupferhaltige Röstproducte, Flugstaub, fremde Erze wird man in gleicher Weise zu behandeln haben.

Bekannt ist, dass die Masse in Porcellanschalen vorsichtig zur Trockne abgedampft, die überschüssige Schwefelsäure verjagt, resp. der ausgeschiedene Schwefel verbrannt und dann die erforderliche Menge Salpetersäure von bestimmter Stärke zur Lösung der Salzmasse im Sandbade zugesetzt werden muss. Die an die Metalloxyde gebundene Schwefelsäure, welche durch das ausscheidende Kupfer frei wird, wirkt in keiner Weise störend; das Kupfer wird vielmehr mit schöner Farbe an der negativen Platinelectrode festhaftend, aus solchen Solutionen ausgeschieden.

Die Electrolyse der Rohsteine und anderer eisenreicher Körper, wie

auch sehr kupferreicher Erze und Producte führt zu sichern Resultaten, wenn die Substanz in angedeuteter Weise vollständig gelöst und dann einem so starken galvanischen Strome ausgesetzt wird, dass das Kupfer fest am Platinblech haftet, sich nicht körnig ansetzt und dadurch leicht abfällt. Der Ausfällung muss je nach dem Kupfergehalte die nöthige Zeit gelassen werden. Sehr kupferreiche Substanzen fordern mehr als 12 Stunden zur Ausfällung, man verfährt sicher, wenn man die galvanischen Apparate etwa 18 Stunden wirken lässt, also täglich eine Probe mit jeder Batterie beendet.

Die Batterien selbst sind abweichend von den früher beschriebenen Meidinger'schen construirt, welche aus 3 Elementen bestehen und genügend starke Ströme für Schiefer-, Schlacken- und arme Erzproben liefern. Die Stromstärke darf und soll für solche Proben nur schwach sein; es genügen zur Bewältigung von 2 Proben mit jeder Batterie 24 Stunden, eine Probe wird am Tage die andere während der Nacht fertig. Die stärkeren Batterien für Electrolyse kupferreicher Erze und Hüttenproducte bestehen aus 6 Elementen, welche nach der von Dr. Pinkus angegebenen Modification der Meidinger'schen Elemente construirt sind. Jedes Element präsentirt sich in einem $0^m,28$ hohen und $0^m,18$ weiten, starken Glascylinder, auf dessen Boden sich eine $0^m,001$ starke Kupferscheibe mit einem der lichten Weite des Cylinders entsprechenden Durchmesser befindet, welche mit einem angelötheten, senkrecht stehenden kupfernen Leitungsdraht versehen ist. Ungefähr in der Hälfte des Cylinders hängt an 3 eingegossenen Kupferdrähten eine etwa $0^m,02$ starke, in der Mitte mit einer ca. $0^m,04$ weiten Oeffnung versehene Zinkscheibe, deren Durchmesser um ein Geringes kleiner als der des Glases ist. Einer der Aufhängedrähte dient zugleich als Poldraht. Damit der von der Kupferscheibe ausgehende Draht die Zinkscheibe nicht berührt, ist derselbe der Sicherheit wegen mit einer dünnen Glasröhre umgeben.

Von besonderer Wichtigkeit bei der Zusammensetzung der Elemente ist die senkrechte Entfernung der Kupferscheiben von den Zinkscheiben. Je weiter dieselben von einander abstehen, um so geringer ist die electromotorische Kraft jedes einzelnen Elements, und die Anzahl der zu einer Batterie zu formirenden Elemente muss grösser sein, um eine bestimmte Stromstärke zu erzeugen. So geben z. B. 4 Elemente, deren Kupfer- und Zinkscheiben nur 3 Zoll von einander entfernt sind, einen Strom von 100 bis 120 CC. Knallgas in $^1/_2$ Stunde am Voltameter,

wogegen 6 Elemente, deren Kupfer- und Zinkscheiben 6 Zoll von einander entfernt liegen, nur einen Strom von 80—100 CC. Knallgas in $^1/_2$ Stunde erzeugen.

Erstere Batterien mit 4 Elementen haben wenigstens eine Dauer von 5 Wochen bei einer zur Ausführung der Kupferproben genügenden Stromstärke und verdienen wegen geringeren Anlagekapitals und geringeren Platzbedarfs zur Aufstellung entschieden den Vorzug vor 6 Elementen mit 6 Zoll entfernt liegenden Scheiben, deren Dauer sich auf 6—7 Wochen stellt, weil das Flüssigkeitsquantum zur Aufnahme des Zinkvitriols grösser ist, als bei sich näher liegenden Scheiben.

Ferner muss noch hervorgehoben werden, dass auf den Effect der Batterien die Zimmertemperatur von nicht unerheblichem Einfluss ist, so dass in kalten Wintertagen für Tag und Nacht geheizte Zimmer Sorge zu tragen ist. Geschieht dies nicht, so sind die über Nacht angehängten Proben wegen herabgegangener Stromstärke in Folge zu niedriger Temperatur nicht vollendet.

Das Zusammensetzen der Batterie ist einfach. Man füllt den Glascylinder fast voll mit Regen oder sonst reinem Wasser, löst darin 20 Loth Bittersalz, setzt die Kupferscheibe und hängt dann die Zinkscheibe ein. Hierauf folgt die Vereinigung der 6 Elemente zu einer Batterie durch sogenannte Hohlschrauben. Die Thätigkeit beginnt, sobald auf jedes Element eine mit Kupfervitriolkrystallen und Wasser gefüllte Glaskugel in deren Halse mittelst Korküberkittung 2 Glasröhren von ca. $0^m,004$ Lichtenweite angebracht werden, aufgesetzt ist. Diese Röhren gehen durch die Oeffnung der Zinkscheibe und enden ca. $0^m,07$ über der Kupferscheibe. Aus der einen fliesst concentrirte Kupfervitriollösung, während durch die andere die nach und nach zunehmende specifisch leichtere Zinkvitriollösung in die Kugel aufsteigt. Anfänglich fliesst die Kupfervitriollösung ziemlich schnell herab. Hat sie jedoch die Röhren erreicht, dann fliesst nur so viel zu, als der galvanische Strom Vitriollösung zersetzt.

Holzdeckel mit einem Loch in der Mitte für den Hals der Glaskugel dienen als Halt für letztere und geben Schutz gegen leichteres Zerbrechen.

Eine fast immer in Thätigkeit bleibende Batterie bedarf während 6 bis 8 Wochen weder der Speisung mit Vitriol, noch sonstiger Bedienung. Die Stromstärke nimmt anfangs mehr und mehr zu und nach und nach wieder langsam ab. Reicht die Stromstärke nicht mehr aus, ist

die Flüssigkeit stark zinkvitriolhaltig, die Zinkscheibe stark mit Cementkupfer belegt, so muss die Batterie gereinigt werden. Dies geschieht durch Entfernung des Cementkupfers, Anwendung neuer Bittersalzlösung, event. Anfüllung der Glaskugel mit Kupfervitriol, von welchem dieselbe 7—8 Pfd. fasst und Einwechslung einer Zinkscheibe, wenn diess nothwendig erscheint, nach hiesigen Erfahrungen nach Verlauf von 4—6 Monaten.

Von solchen grossen Batterien sind gegenwärtig 12 (72 Elemente) im Eisleber Laboratorium aufgestellt und ebenso viele kleine. Erstere gestatten die Beendigung von 12 Proben täglich durch eine Person, letztere von 24 Stück, welche ebenfalls eine Person mit Leichtigkeit bewältigt. Die grossen Batterien gewähren den Vortheil grösserer Uebersichtlichkeit, Reinlichkeit und Billigkeit, sie sind leichter und bequemer zu reinigen und geben stärkere und constantere Ströme. Das Bild einer solchen gibt die beigefügte Taf. I. Für die negative Platinelectrode in der Zersetzungszelle hat sich, wie bereits erwähnt, die Gestalt eines Kegelmantels, welcher an den Seiten mehreremal aufgeschlitzt ist, vollkommen bewährt. Derselbe verhütet nicht nur Verspritzungsverluste durch die am positiven Pole (Spirale) aufspritzenden Sauerstoffbläschen, er gestattet auch durch die Schlitze eine für sehr eisenhaltige Substanzen unerlässliche Vertheilung des im Innern des Kegels frei werdenden Sauerstoffs auf die Aussenseite des Kegelmantels, wodurch die partielle Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul und der freien Salpetersäure zu Stickoxyd paralysirt und selbst eine hiermit zusammenhängende schwarzbraune Färbung der Probeflüssigkeit vermieden wird. Die Stromstärke ist in dieser Beziehung von Wichtigkeit, insofern bei schwachen Strömen die Sauerstoffentwickelung nur gering und nicht im Stande ist, die Reductionserscheinungen vollständig zu paralysiren, was stärkere Ströme ohne anderweitige Nachtheile leichter bewirken.

Zwar lässt sich diess auch bei Anwendung der Cylinderform für die negative Platinelectrode erreichen, nämlich durch Verbindung mit einer Doppelspirale, welche sowohl innerhalb wie ausserhalb des Platincylinders Sauerstoff frei werden lässt; aber letztere Einrichtung erfordert viel und stärkern Platindraht und dadurch grössere Kosten. Deshalb ist die Combination, einfache Spirale mit Platinkegel, vorzuziehen. Taf. II. stellt die Einrichtung in $^3/_4$ der natürlichen Grösse dar.

Manchem Leser dieses Aufsatzes ist vielleicht mit Specialien gedient, welche das Verfahren näher kennzeichnen. So sei denn erwähnt, dass

man sich hier zur Lösung kupferreicher Geschicke im Gewicht von 2 Grm. halbkugelförmiger Porcellanschalen von $0^m,140$ Durchmesser und $0^m,06$ Tiefe mit ca. 40 CC. Königswasser (resp. Salpetersäure) unter Zusatz von 4 CC. Schwefelsäure mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, bedient. Dass bei der Lösung, Verdampfung des Wassers und der freien Säuren, wie beim Verbrennen des Schwefels vorsichtig verfahren werden muss um Verlusten zu begegnen, ist selbstverständlich. Wie das Silber weggeschafft wird und dass Salzsäure zu vermeiden ist, wurde früher gezeigt. Die Lösung der neutralen schwefelsauren Salze filtrirt man nach geschehener Abklärung in ein Becherglas von $0^m,080$ lichtem Durchmesser und $0^m,120$ Höhe. Das ca. $0^m,011$ weite Loch zum Verdrängen der sauren Flüssigkeit befindet sich ca. $0^m,095$ über dem Boden. Das Glas wird bis zur Marke von 200 CC. gefüllt. Dadurch ist der Verdünnungsgrad durch Waschwasser unter Verwendung von 20 CC. freier Salpetersäure bezeichnet.

Will man die Flüssigkeit nach Abscheidung des Kupfers zur Bestimmung anderer Körper verwenden, so wählt man Gläser, welche etwa $0^m,02$ unter dem oberen Rande mit einer knieförmig gebogenen Glasröhre versehen sind.

Den ca. 20 Grm. schweren Platinmantel stellt man so in die gut umgerührte Solution, dass, namentlich bei starkem Eisengehalt, die Entfernung zwischen ihm und dem Fusse der Spirale kaum $0^m,005$ beträgt, bei sehr kupferreichen Lösungen kann dieser Abstand bis $0^m,01$ betragen. Die als positive Electrode dienende, aus schwachem Platindraht gefertigte Spirale (Taf. II.) wiegt ca. 16 Grm.

Während man früher für Proben mit geringem Kupfergehalt eine Stromstärke als zweckmässig fand, welche durch 16 bis 25 CC. Knallgasentwickelung bei Zersetzung von Wasser binnen 30 Minuten durch ein einfaches Voltameter ihren Ausdruck fand, bedarf man zur Abscheidung grösserer Kupfermengen aus eisenreichen Geschicken binnen 18—20 Stunden einer Stromstärke, die 100—120 CC. Knallgas in 30 Minuten liefert. Ist der Eisengehalt gering, so genügt ein Strom, dessen Stärke durch 75—100 CC. Knallgas in 30 Minuten bezeichnet wird.

In neuerer Zeit wird die Stromstärke einfacher und sicherer mittelst Tangentenboussole gemessen und hoffentlich bald mit Zuverlässigkeit ermittelt, was nothwendig und was entbehrlich oder überflüssig ist. Man ist bestrebt, die Batterien mehr und mehr zu vereinfachen; man hat sogar begründete Hoffnung durch Anwendung einer magnetoelectrischen

Maschine, durch Menschen- oder Maschinenkraft bewegt, und geregelt in Bezug auf Stromstärke durch Einschaltung eines Wheatston'schen Rheostaten eine Anzahl galvanischer Batterien zu ersetzen, und dadurch die Electrolyse für eine grosse Anzahl gleichzeitig auszuführender Proben geeignet zu machen.

Hat sich auch innerhalb 18 Stunden in der Regel alles Kupfer fest und glänzend an dem Platinmantel abgesetzt, so darf man doch die Prüfung, ob die Flüssigkeit frei von Kupfer ist, nicht vernachlässigen. Diese Prüfung vollzieht sich leicht durch Auffüllen des Flüssigkeitsspiegels mittelst der Spritzflasche. Zeigen die blank gebliebenen Stellen des Platinmantels, die früher über der Solution standen und jetzt in dieselbe eintauchen, nach Verlauf einer halben Stunde keinen rothen Anflug, so ist die Ausfällung perfect geworden und kann man sich davon noch durch etwas Schwefelwasserstoffwasser Ueberzeugung verschaffen. Dass der Strom fortwirken muss bis die saure Flüssigkeit durch Waschwasser, welches auf den Boden des Glases geführt wird, verdrängt und entfernt ist, wodurch die lösende Einwirkung der frei gewordenen Säure auf den zarten und grosse Flächen einnehmenden Kupferniederschlag unmöglich gemacht wird, wurde bereits früher hervorgehoben. Es muss soviel Wasser zufliessen bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt, wenn es aus dem Becherglase abläuft. Will man die entkupferte Flüssigkeit zu weitern Untersuchungen benutzen, so darf man zur Verdrängung der Soluten kein Brunnenwasser, muss vielmehr destillirtes Wasser verwenden. Das weitere Verfahren nach Lösung der Klemmschrauben ist bereits genügend in der ersten Abhandlung beschrieben.

Schon früher bei der Prüfung des von Luckow angegebenen Bestimmungsmodus wurde zuweilen bemerkt, dass sich das Kupfer mit einem braunen bis schwarzen Ueberzug bedeckte, und dass durch diesen fremden Stoff das Proberesultat für sehr geringhaltige Substanzen ungenau wurde. Quantitativ war die schwärzliche Ausscheidung so gering, dass man mit Zuverlässigkeit die Natur derselben nicht feststellen konnte. Später zeigte sie sich häufiger in Schlackenproben, deren Gehalte dadurch etwas zu hoch ausfielen. Durch synthetische Versuche wurde festgestellt, dass nicht allein Arsenik, sondern auch Selen durch den galvanischen Strom abgeschieden wird, aber später als Kupfer, welches von diesen Stoffen überlagert wurde. Stets war zwar die Menge ausserordentlich gering, indessen musste ihr doch die unbedeutende Gewichts-

vermehrung zugeschrieben werden, da Antimon und Wismuth sich in Mansfeldischen Schiefern und Hüttenproducten noch nicht haben auffinden lassen. In der neuesten Zeit hat sich zur Evidenz herausgestellt, dass man Selen aus salpetersauren Lösungen vollständig durch den electrischen Strom abscheiden kann. In manchen Fällen scheinen jedoch die grauschwarzen Färbungen des Kupfers, welche zuweilen pfauenschweifig auftreten, dadurch zu entstehen, dass Spuren von Salzsäure in der Solution existiren. Zusatz von äusserst geringen Mengen dieser Säure führen zu den angeführten Erscheinungen.

Alles in der Solution enthaltene Blei scheidet sich meist als Superoxyd am positiven Pole, der Spirale, ab und ist dasselbe dem Gewichte nach zu bestimmen, wenn die Menge nicht gross ist. Bei grösseren Partien haftet es nur theilweise am Platindraht, ein Theil sondert sich in Gestalt von losen dünnen Blättchen ab. Man trachtet dahin, über die Bedingungen dieser Erscheinung Klarheit und zugleich eine quantitative Bleiprobe zu erlangen.

Es musste in hohem Grade wünschenswerth erscheinen die schwarzen Ausscheidungen zu beseitigen und die electrolytische Kupferbestimmung zur allgemeinern Anwendung zu bringen. Die Erfahrung, dass sich zuerst das Kupfer am Platinblech festsetzt und später der schwarze Ueberzug folgt, gab schon ein Mittel an die Hand zu brauchbaren Resultaten zu gelangen. Man durfte ja nur den Process unterbrechen, sobald sich die Anfänge schwärzlicher Ausscheidungen zeigten. Diese Arbeitsweise bedingte aber ein stetes Aufpassen oder wenigstens die Wiederholung der verdächtigen Proben unter fortwährender Aufsicht, gab auch keine Garantie, dass unter allen Umständen das Kupfer völlig abgeschieden sei, wenn der schwarze Niederschlag begann. Die nothwendige Sicherheit hat man durch nachstehendes Verfahren erlangt: Ist die Fällung beendet, so nimmt man den Platinmantel mit dem schwarzen Kupferbelage in gewöhnlicher Weise aus dem Glase, spritzt ihn ab und trocknet. Alsdann glüht man denselben ganz kurze Zeit schwach, entweder in einer Gas- oder Spiritusflamme oder in der glühenden Muffel. Die dunkle Substanz verflüchtigt sich und das metallische Kupfer wird zu Oxydul und Oxyd ohne irgend wahrnehmbaren Verlust. Nun wird der so behandelte Cylinder oder Kegel in ein kleines Becherglas gestellt, mit dem von dem Blei- oder Kupferpole einer kleinen Batterie ausgehenden Leitungsdraht verbunden und ein etwas grösserer, vorher gewogener Platincylinder darüber gehängt; letzterer wird mit dem vom Zinkpole ausgehenden Drahte verbunden.

Nachdem eine genügende Menge verdünnter Salpetersäure (1 Säure zu 6 Wasser) oder auch = 1 : 8 verdünnte Schwefelsäure in das Glas gebracht ist, beginnt die electrolytische Wirkung. Das am Cylinder haftende oxydirte Kupfer, welches als Spirale oder positiver Pol dient, löst sich und setzt sich mit lebhaftem Metallglanz an den als negativer Pol dienenden Cylinder. Die ganze Manipulation dauert einige Stunden länger als die bisherige Arbeit, man erhält aber zuverlässige Resultate.

Erwiesen ist, dass Kupfer, dem bestimmte Mengen Arsen und Antimon zugesetzt wurden, durch oben beschriebene Behandlung dieselbe Kupfermenge wiedergaben, welche eingewogen worden war. Der Umstand, dass der schwarze Ueberzug sich auf dem Kupfer ablagert, erleichert die Verflüchtigung in mässiger Glühhitze und schützt das Platin gegen Angriff.

Das beschriebene Verfahren gilt indessen nur bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Antimon, Arsen oder Selen. Sie stören nur unwesentlich und greifen das Platin nicht an, weil ihr Anflug das Kupfer überdeckt. Sind grössere Mengen dieser Stoffe vorhanden, so bleibt nichts übrig als den Zeitpunkt abzupassen, wo die Abscheidung des Kupfers beendet ist und dessen Schwärzung beginnt. Der Strom muss dann unterbrochen, der Platinmantel aus der Solution genommen und wie beschrieben behandelt werden.

Vielleicht führen weitere Versuche zur quantitativen Bestimmung von Arsenik, Antimon und Selen durch den electrischen Strom.

Statt der Weinsäure scheint sich besonders bei stark eisenhaltigen Substanzen, ein Zusatz von Oxalsäure zu empfehlen.

Quantitative Bestimmung des Nickels und Kobalts auf electrolytischem Wege.

In neuerer Zeit ist man so glücklich gewesen, ein Verfahren kennen zu lernen, nach welchem es möglich ist auf einfache, wenig zeitraubende Weise Nickel und Kobalt aus ihrer Lösung im metallischen Zustande abzuscheiden und somit gemeinschaftlich quantitativ zu bestimmen. Eine Trennung dieser Metalle muss zur Zeit noch durch eine der bekannten Methoden geschehen.

Als Beispiel wie man gearbeitet hat mag ein in Arbeit genommenes Krätzkupfer dienen, dessen Nickel- und Kobaltgehalt nicht unbedeutend war und nebst dem Kupfergehalte ermittelt werden sollte.

Zur Lösung in Salpetersäure resp. Königswasser gelangten 2 Grm.

des Krätzkupfers unter Zusatz von 4 CC. Schwefelsäure. Die durch Abdampfen und Verjagung der freien Säure erhaltene Salzmasse erhielt 20 CC. Salpetersäure und wurde in Wasser gelöst. Der Silbergehalt musste durch die nöthigen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure entfernt werden. Es folgte nun nach Erwärmung der Lösung die Filtration in ein Becherglas mit knieförmig gebogener Glasröhre, wie oben bereits beschrieben und das Auswaschen bis die Marke für 200 CC. Inhalt des Glases erreicht war. Nach dem Einhängen des Platinkegels wurde durch den electrischen Strom von oben bezeichneter Stärke binnen 18 Stunden das Kupfer abgeschieden, die Flüssigkeit unter Zuführung von destillirtem Wasser in eine Porcellanschale übergeführt, der Platinkegel abgespritzt und das Spritzwasser mit der Solution vereinigt. Das Kupfer wurde gewogen. Die alles Nickel und Kobalt enthaltende Flüssigkeit gelangte nach Zusatz einiger CC. Salzsäure zum Abdampfen über einer Gasflamme, später in einem Sand- resp. Wasserbade bis zur Entfernung aller Salpetersäure. Hierauf erfolgte Verdünnung mit heissem Wasser, Zusatz von Ammoniak in geringem Ueberschuss und darauf Filtration des Eisenoxyds und Auswaschen mit heissem Wasser *).

War das Eisen durch einmalige Behandlung der Flüssigkeit mit Ammoniak entfernt, so wurden ca. 15 CC. Ammoniak eingerührt. Man hängte den genau gewogenen Platinmantel ein, liess die Flüssigkeit durch Wasserzusatz über die Spitze desselben treten und nunmehr die Batterie wirken **).

Die von Nickel und Kobalt blau gefärbte Flüssigkeit wird nach und nach wasserhell, während sich diese Metalle an das Platinblech festsetzen. In der Fällungsflüssigkeit muss stets ein kleiner Ueberschuss von Ammoniak vorhanden sein. Die vollständige Ausfällung ist geschehen, wenn der galvanische Strom des Nachts hindurch eingewirkt hat; ausser der wasserhellen Farbe der Solution geben einige Tropfen Schwefelammonium den vollen Beweis, wenn dessen lichtgelbe Farbe sich nicht ändert. Man

---

*) Es genügt einmalige Behandlung mit Ammoniak, wenn wenig Eisenoxyd niederzuschlagen ist; bei Anwesenheit grösserer Eisenmengen muss die Auflösung und Fällung 2- bis 3mal wiederholt werden. Ist sehr viel Eisen abzuscheiden, so muss ein anderes Fällungsmittel (essigsaures Natron etc.) gewählt werden.

**) Die electrolytische Bestimmung des Kobalts und Nickels gelingt nicht, wenn durch mehrmalige Fällung des Eisenoxyds viel Salmiak entstanden ist. In diesem Falle muss die Solution abgedampft und das meiste Ammoniaksalz durch Erhitzen verjagt werden.

löst nun die Klemmschrauben, nimmt den Platinmantel aus dem Glase, spült mit heissem Wasser und dann mit Alkohol ab, trocknet im Apparate und wiegt. Das Mehrgewicht gegen den Mantel gibt den Kobalt- und Nickelgehalt genau. Beide Metalle legen sich meist an der innern Fläche des Mantels gleichmässig stark mit silbergrauer Farbe an, die Aussenflächen bleiben meist blank.

Will man den Kobaltgehalt für sich bestimmen, so löst man beide Metalle in möglichst wenig Salzsäure, spritzt den Mantel sorgfältig ab und trennt sie nach bekannten Methoden, am Besten durch salpetrigsaures Kali. Das erhaltene gelbe Doppelsalz des Kobaltoxydes wird wieder in wenig Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt, man rührt die Lösung gut um und scheidet nun electrolytisch das Kobaltmetall in derselben Weise wie vorher beschrieben ab. Die ammoniakalische Lösung, je nach der Menge des Kobalts mehr oder weniger violett gefärbt, verliert die Farbe ebenfalls nach ca. 12 Stunden, was auf Beendigung der Fällung hinweist, jedoch ist eine Prüfung der Flüssigkeit mit Schwefelammonium stets anzurathen. Das Gewicht des gefundenen Kobalts von dem zuvor zusammengewogenen Nickel- und Kobaltgehalt subtrahirt, gibt den Nickelgehalt.

Die beschriebene Methode führt zu schärferen Resultaten als irgend eine andere der jetzt bekannten, ist sehr einfach, leicht ausführbar und mit den gewöhnlichen Fehlerquellen nicht behaftet.

Ueber das Verhalten des Bleies während der Electrolyse verdient Folgendes angeführt zu werden. In unserem Beispiel wurde die salpetersaure Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne abgedampft und der grösste Theil des Bleies war daher im Rückstande als schwefelsaures Bleioxyd zu suchen. Das mit in Lösung gehende salpetersaure Bleioxyd (stets eine unbedeutende Menge) legt sich während der Electrolyse am positiven Pole (an der Spirale) meist als Superoxyd an. Soll also das Blei ebenfalls quantitativ bestimmt werden, so muss man auch die Spirale vorher wiegen und das schwefelsaure Bleioxyd im Rückstande ermitteln.

Will man den ganzen Bleigehalt electrolytisch bestimmen, so ist eine besondere Probe zu machen. Man wiegt vom Probematerial eine kleine Menge (etwa 1 Grm.) ein, löst in Salpetersäure und leitet den electrischen Strom durch diese Lösung, die jedoch nur einen mässigen Säureüberschuss haben darf. Der Spirale hat man eine möglichst grosse Oberfläche zur Aufnahme des Bleisuperoxyds zu geben, entweder durch

mehr Windungen und Füsse als gewöhnlich oder durch Einfügung eines doppelt zusammengelegten durchlöcherten Platinblechs über dem Fusse. Die gewöhnliche Spirale mit 3 Füssen nimmt nur geringe Mengen Blei auf. Die Versuche grössere Bleigehalte durch Electrolyse zu bestimmen, sind indessen noch nicht abgeschlossen, nur so viel ist constatirt, dass der an der positiven Electrode sich abscheidende braune bis schwarze Körper nicht unter allen Umständen Bleisuperoxyd PbO^2, sondern ein Hydrat desselben mit wechselndem Bleigehalt ist, so dass aus dem Gewicht desselben der Bleigehalt nicht berechnet werden kann. Die Erforschung der Umstände, unter welchen die electrolytische scharfe Trennung des Bleies von allen nicht Superoxyde bildenden Metallen zugleich zu einer sichern Bleibestimmung ausgedehnt werden kann, ist gegenwärtig noch nicht abgeschlossen.

Müssen grössere Mengen Eisen abgeschieden werden, so erscheinen die mehrfachen Fällungen mit Ammoniak und die Lösungen in Säure, wie die Fortschaffung der Ammoniaksalze als lästige Arbeiten. Man versuchte daher die Abscheidung von Kobalt und Nickel ohne vorherige Filtration des Eisenoxyds. Da ohnehin eine gewisse Menge Ammoniak in der Probeflüssigkeit vorhanden sein soll, so lässt man das gefällte Eisenoxydhydrat sich gut absetzen, stellt sodann den spiralförmig gewundenen Platindraht, der aber nicht, wie gewöhnlich, mit drei sondern besser mit sechs bis acht Füssen*) versehen ist, in das Fällungsglas, hängt den Platinmantel ein und lässt den galvanischen Strom wirken. War wenig Eisenoxyd niederzuschlagen, so geht die Abscheidung des Nickels etc. wie früher vor sich, auch wenn das Eisenoxyd nicht durch Filtration getrennt wurde. Sind die Eisenoxydmengen aber bedeutend, so lässt man den Strom eine Nacht hindurch einwirken bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, macht sie durch Salzsäure schwach sauer, so dass das Eisenoxyd gelöst wird und fügt schnell wieder Ammoniak in schwachem Ueberschuss zu; das bei der ersten Fällung mit niedergeschlagene Nickeloxyd bleibt jetzt in Lösung und geht nun durch fortgesetzte Wirkung des galvanischen Stromes als Metall an den Mantel. Um die Wiederauflösung des Eisenoxyds zu beschleunigen, thut man wohl, die Flüssigkeit vor Beginn der Electrolyse auf einem Sandbad zu erwärmen.

*) Noch besser wird es sein, den Fuss in eine liegende Spirale mit vielen Windungen endigen zu lassen.

Dass das am Platinmantel ausgeschiedene Nickelmetall eisenfrei und das Eisenoxydhydrat ganz nickelfrei ist oder doch nur sehr geringe Spuren Nickel einschliesst, die die Genauigkeit der Probe kaum beeinträchtigen, wurde durch eine Reihe von Versuchen festgestellt.

Gleichwohl wird es in manchen Fällen vorzuziehen sein, das Eisen vor der Electrolyse zu entfernen, besonders wenn dasselbe quantitativ bestimmt werden soll und gleichzeitig Mangan vorhanden ist. Letzteres ist bei der electrolytischen Bestimmung von Nickel und Kobalt in keiner Weise hinderlich, es scheidet sich in oxydirtem Zustande während der Electrolyse nach und nach vollständig aus und zwar an der Oberfläche der Probeflüssigkeit in Form von leichten, bräunlichen Flocken oder in schaumartigem Zustande. Ob dieses Verhalten des Mangans zur quantitativen Bestimmung desselben dienen kann, ist zu vermuthen, bis jetzt aber nicht weiter verfolgt worden.

Enthalten die Nickel und Kobalt führenden Producte Zink, so muss dieses auf geeignete Weise abgeschieden werden, bevor zur Bestimmung des Nickels etc. durch Electrolyse geschritten werden kann, desshalb, weil das Zink aus ammoniakalischen Lösungen mit ziemlich weisser Farbe sich ebenfalls am Platinmantel absetzt, aber nur lose. Es am Platin festzuhalten gelang bisher nicht. Gleichwie aus der ammoniakalischen Lösung des Nickel- und Kobaltchlorides beide Metalle electrolytisch ausgeschieden werden, geschieht diess auch aus schwefelsauren Lösungen vollständig und zwar legt sich das Nickel mit fast silberweisser Farbe an. Aus einem Gemisch von Kupfer- und Nickelvitriol wird das Nickel electrolytisch auf das Genaueste bestimmt.

Versuche, den Nickelgehalt im Kupfernickel zu ermitteln, lieferten sehr befriedigende Resultate, sie zeigten, dass die Abscheidung des Arsens der electrolytischen Bestimmung des Nickels nicht voranzugehen brauche, denn man erhielt dieselben Resultate, wenn das Arsen zuvor abgeschieden wurde. Löste man im erstern Falle das am Platinmantel abgelagerte Nickel mittelst Salzsäure und brachte die Lösung in den Marsh'schen Apparat, so konnte kaum eine Spur Arsen gefunden werden. Beiläufig ist noch zu erwähnen, dass man das Nickelmetall in Blättchen oder Schuppen erhielt, wenn man zum Ablösen vom Platinmantel verdünnte Salzsäure und schwache Wärme anwendete.

Es ist zu hoffen, dass fortgesetzte Versuche den electrolytischen Weg für die quantitative chemische Analyse immer mehr ebenen und Veranlassung zur genauen und directen Bestimmung von Metallen geben werden, die bisher aus ihren Verbindungen nur mit Mühe und nach complicirten Methoden, oft mit ungenügender Schärfe zu trennen waren.

Leistungen.

Schon oben wurde erwähnt, dass mit den 12 Batterien à 3 Elemente täglich 24 Erz- oder Schieferproben zu beenden seien, 12 am Tage und 12 über Nacht und zwar durch eine Person,

das gibt auf 300 Tage = ... 7200 Kupfer-Proben.

Treten dazu 12 Proben täglich mit den 12 stärkern Batterien à 6 Elemente, also jährlich . 3600 «

so folgt die starke Leistung von . . . . . . 10800 Kupfer-Proben jährlich, in der Hauptsache von 2 Personen zu bewältigen.

Dieser möglichen Leistung gegenüber kann constatirt werden, dass im Jahre 1870 im Eisleber Laboratorium wirklich ausgeführt worden sind:

a. An den grossen Batterien.

279 Spursteinproben,
661 Rohsteinproben,
48 Proben von Plötz- und Kehraschen,
110 Proben diverser fremder und hiesiger Kupfersorten, Schwarz- und Krätzkupfer etc.,
51 Proben aus Gekrätzen, Flugstaub, Heerdmasse und verschiedenen Zwischenproducten des Kupferhütten- und Entsilberungsbetriebes,
14 Proben aus Eisensauen,
39 diverse Erzproben,
31 Schlackenproben.

1233 Proben auf Kupfer, sämmtlich doppelt, mithin 2466 Stück im Ganzen.

Dazu treten:

b. An den kleinen Batterien.

6231 Schieferproben und
492 Rohschlackenproben

6723 Stück,

so dass im Ganzen
9189 Kupferproben bewältigt worden sind.

Im Jahre 1871 erhöht sich die Anzahl der mit den grossen Batterien auszuführenden Proben wahrscheinlich noch um ca. 500 Stück.

Im ersten Semester 1870 waren meist 4 Personen, im zweiten Semester nur deren 3 beim Probiren beschäftigt. Die Thätigkeit derselben erstreckte sich indessen neben der Ausführung der Kupferproben auf Einwiegen der Silberproben und Auswiegen der Silberkörner (etwa 9 bis 10000 Stück), auf Hülfe beim Filtriren, Ausrechnen der Proberesultate, Eintragen und Ausstellen der Probezettel, Fertigen von Berichten und Abschriften etc. Ausserdem wurden eine nicht geringe Anzahl Analysen und einzelne Metallbestimmungen und Untersuchungen ausgeführt.

Beitrag zur Kenntniss der Chemie der atmosphärischen Niederschläge (Fortsetzung) und des Salpetersäure- resp. Nitratgehaltes verschiedener Quell-, Bach-, Fluss- und Seewasser.

Von

Prof. Friedrich Goppelsroeder.

Im Anschluss an meinen Beitrag zur Chemie der atmosphärischen Niederschläge (siehe diese Zeitschrift X. Jahrg. III. Heft) vervollständige ich in erster Linie die Reihe der Bestimmungen deren Salpetersäuregehaltes von Anfangs Juli bis Ende September.

Nro.	Datum.	Regenmenge.	Gehalt eines Liters Regen an wasserfreier Salpetersäure.	Gehalt eines Liters Regen an Ammonnitrat.
X Monat				
99	2. Juli	23,5mm Regen	0,0006 Grm.	0,00088 Grm.
100	3. „	16,9 „ „	0,0005 „	0,00074 „
101	4. „	3,4 „ „	0,0005 „	0,00074 „
102	5. „	7,7 „ „	0,0005 „	0,00074 „
103	6. „	7,1 „ „	0,0005 „	0,00074 „
104	9. „	14,7 „ „	0,0004 „	0,00059 „
105	10. „	5,8 „ „	0,0004 „	0,00059 „
106	11. „	30,5 „ „	0,0004 „	0,00059 „

Nro.	Datum.	Regenmenge.	Gehalt eines Liters Regen an	
			wasserfreier Salpetersäure.	Ammonnitrat.
X Monat				
107	12. Juli	0,5mm Regen	0,00066 Grm.	0,00097 Grm.
108	20. „	1,1 „ „	0,0011 „	0,0016 „
109	23. „	3,1 „ „	0,0009 „	0,0014 „
110	24. „	14,3 „ „	0,0005 „	0,00074 „
111	25. „	1,4 „ „	0,0006 „	0,00088 „
112	26. „	6,2 „ „	0,0009 „	0,0014 „
113	30. „	3,3 „ „	0,0009 „	0,0014 „
114	31. „	1,9 „ „	0,0005 „	0,00074 „
XI Monat				
115	1. Aug.	1,2 „ „	0,0005 „	0,00074 „
116	4. „	6,3 „ „	0,0005 „	0,00074 „
117	5. „	5,3 „ „	0,0003 „	0,00044 „
118	6. „	1,7 „ „	0,0006 „	0,00088 „
119	14. „	1,9 „ „	0,0010 „	0,00148 „
120	15. „	4,4 „ „	0,00008 „	0,00011 „
121	19. „	6,1 „ „	0,0005 „	0,00074 „
XII Monat				
122	1. Sept.	17,3 „ „	0,00066 „	0,00097 „
123	21. „	8 „ „	0,00074 „	0,00109 „
124	22. „	5,8 „ „	0,00066 „	0,00097 „
125	24. „	6,1 „ „	0,0006 „	0,00088 „
126	25. „	2,1 „ „	0,0010 „	0,00148 „
127	26. „	5,7 „ „	0,00086 „	0,00127 „
128	30. „	1,6 „ „	0,00086 „	0,00127 „

Es stellen sich die Minimal- und Maximalgehalte einer Million Theile der atmosphärischen Niederschläge an Salpetersäure ($N^2\Theta^5$), resp. Ammonnitrat ($N^2H^4\Theta^3$), folgendermaassen für diese drei letzten Monate des Versuchsjahres heraus:

Monat 1871.	Gesammtmenge der atmosphärischen Niederschläge.	Minimum des Gehaltes einer Million Theile atmosphärischer Niederschläge an		Maximum des Gehaltes einer Million Theile atmosphärischer Niederschläge an	
		Salpeter-säure	Ammon-nitrat.	Salpeter-säure.	Ammon-nitrat.
Juli . . .	141,4	0,41	0,6	1,1	1,63
August . .	26,9	0,08	0,11	0,98	1,4
September.	41,6	0,6	0,87	1	1,46

Bei den 121 Untersuchungen während den 12 Monaten October 1870 bis und mit September 1871 ergab sich als Minimalgehalt einer Million Theile: eine Spur Salpetersäure, resp. Ammonnitrat, als Maximalgehalt einer Million Theile 13,6 Theile Salpetersäure, resp. 20,1 Theile Ammonnitrat, worin 7,03 Theile Stickstoff enthalten sind. Es gelten also die schon für die ersten 9 Monate angegebenen Grenzen.

In zweiter Linie gebe ich nun aber noch die Resultate meiner weiteren Untersuchungen über das Wasser von verschiedenen Flüssen, Seen, Bächen, sowie von verschiedenen guten reinen Quellwassern aus verschiedenen Gegenden.

I. Gehalt eines Liters Bach-, Fluss- und Seewasser an Nitraten, berechnet auf Salpetersäure ($N^2\Theta^5$) in Grammen.

1) Rheinwasser von verschiedenen Stellen bei Basel:

a. bei der oberen Fähre zu St. Alban, Ufer Grossbasels, 28. September 1869	0,0135 Grm.
b. bei der unteren Fähre zu St. Johann, Ufer Grossbasels, 28. September 1869	0,0155 «
c. bei der unteren Fähre zu St. Johann, Ufer Grossbasels, 30. Juli 1871	0,0004 «
d. bei der oberen Fähre zu St. Alban, Ufer Grossbasels, 30. Juli 1871	0,0009 «
e. bei der unteren Fähre nächst der Caserne, Ufer Kleinbasels, 30. Juli 1871	0,0007 «
f. bei der oberen Fähre zunächst dem Waisenhause, Ufer Kleinbasels, 30. Juli 1871	0,0007 «
g. Mitte des Stromes, auf der Fähre bei Grenzach, 30. Juli 1871	0,0007 «
h. Mitte des Stromes, auf der Fähre bei St. Alban, 30. Juli 1871	0,0007 «
i. am Ufer bei Birsfelden, oberhalb der Stadt Basel, 30. Juli 1871	0,0003 «
k. am Ufer bei Grenzach, oberhalb der Stadt Basel, 30. Juli 1871	0,0006 «
2) Aarwasser, obere Fähre hinter dem Bahnhofe in Olten, Mitte des Flusses, 12. August 1871	0,0010 «

3) Wiesewasser, aus Granit und Gneiss hauptsächlich:
a. in den langen Erlen geschöpft, 30. Juli 1871 . . . 0,0005 Grm.
b. bei Maulburg, 28. Juli 1871 . . . . 0,0007 «
4) Wasser der Erdgolz bei Liestal, nächst dem Schiessplatze, hauptsächlich aus Jurakalk, 29. Juli 1871 0,0032 «
5) Birswasser dessgleichen aus Jurakalk:
a. oberhalb Münchenstein, gegen Dornachbruck zu, 30. Juli 1871 . . . . 0,0021 «
b. bei Birsfelden, 30. Juli 1871 . . . . 0,0020 «
c. bei St. Jacob, 30. Juli 1871 . . . . 0,0009 «
6) Birsigwasser zwischen Binningen und Bottmingen (aus Jurakalk), am 30. Juli 1871 . . . 0,0050 «
7) Rümelinbach a. bei Binningen am 30. Juli 1871 0,0011 «
b. « Basel « « « « 0,0007 «
(Abzweigung vom Birsig, Diluviumwasser dazu kommend).
8) Wasser des Vierwaldstättersees bei Beckenried am 12. October 1870 . . . . 0,0022 Grm.
9) Wasser vom Seeboden bei Lenzkirch, Schwarzwald, 8. August 1871 . . . . 0,0011 «
10) Wasser vom Schluchsee, Schwarzwald, 10. Aug. 1871 0,0010 «
11) Wasser vom Titisee, Schwarzwald, 10. Aug. 1871 0,0008 «
(alles Granit und Gneiss hauptsächlich).

II. Gehalt eines Liters guten Quellwassers an Salpetersäure ($N^2\Theta^5$).

A. Quellwasser im Canton Baselland.

1) Laufendes Brunnenwasser (Gestadeckbrunnen) in Liestal, von zwei Zuflüssen vom Schleifeberg her (Jurakalk), 29. Juli 1871 . . . . 0,0036 Grm.
2) Laufendes Brunnenwasser vor dem Hause von Herrn Dr. Kunz in Liestal, vom Oristhale kommend, (mittlerer und oberer Jura), dasselbe Datum . . 0,0043 «
3) Laufendes Brunnenwasser links am Wege von Liestal nach Schauenburg, hinter dem Hasebühl beim alten Spitalgottesacker (mittlerer Jura), dasselbe Datum . 0,0007 «
4) Laufendes Brunnenwasser A, in Frenkendorf, vom Adlerberge kommend (mittlerer Jura) dasselbe Datum 0,0007 «

5) Laufendes Brunnenwasser B, in Frenkendorf, vom Adlerberge kommend, dasselbe Datum . . . . 0,0036 Grm.

6) Laufendes Brunnenwasser in Mönchenstein vor dem Gasthofe zum Rössli (mittlerer und oberer Jura), 30. Juli 1871 . . . . 0,0020 «

7) Laufendes Brunnenwasser zu den 3 Linden in Oberdornach (oberer Jura), 1. August 1871 . . . . 0,0101 «

8) Laufender Brunnen am Holzenberg bei Zyfen, (mittlerer und oberer Jura), 11. October 1871 . . . 0,0014 «

9) Laufender Brunnen in Brezwyl (unterer Jura, Muschelkalk), 11. October 1871 . . . . 0,0019 «

10) Untere Quelle, Beuggenweide bei Bubendorf (mittlerer und oberer Jura), 20. Juli 1871 . . . . . . 0,0027 «

B. Quellwasser im Canton Solothurn.

1) a. Vereinigte Angenstein- und Grellinger Quellwasser (Corallenkalk), 22. Juli 1871 . . . . . . 0,0025 Grm.

b. Vereinigte Angenstein- und Grellinger Quellwasser 24. Juli 1871 . . . . 0,0030 «

2) Frohburg bei Olten, Quelle hinter dem Gasthause (mittlerer Jura), 2. August 1871 . . . . . . 0,0007 «

3) Wartburg bei Olten, sogenanntes Sählischlössli, 14. August 1871,

a. Südwestliche Quelle, Temp. 11 ° R., 50′ tiefer als die östliche Quelle . . . . 0,0004 «

b. östliche Quelle, Temp. 10 ° R., 683^{m} über Meer (weisser Jurakalk) . . . . 0,0005 «

4) Laufender Brunnen beim Bahnhofe in Olten (oberer Jura), 12. August 1871 . . . . 0,0037 «

5) Gemeindequelle in Olten, westlich von der Säge, in der sogenannten Wuckerstiermatte (oberer Jura), 12. August 1871 . . . . , ... 0,0039 «

6) Privatquelle in Olten, bei der Säge, untere Quelle (oberer Jura), 12. August 1871 . . . . . . 0,0060 «

7) Noch nicht gefasste Quelle bei Olten, unterhalb des Hauses von Färber Stasser (oberer Jura), 12. August 1871 . . . . 0,0032 «

8) Oberer Richenwillhof, Gemeinde Hägendorf bei Olten (oberer Jura), 15. August 1871 . . . . . . 0,0002 Grm.
9) Allerheiligenberg, Gemeinde Hägendorf, Brunnen beim Wohnhause (oberer Jura), 15. August 1871 . . 0,0011 «

C. Wasser des Brunnens auf Rigischeideck.

(Nagelfluh), August . . . . 0,0019 Grm.

D. Quellwasser des Grossherzogthums Baden.

1) Hummelquelle an der Wiese bei Lörrach, vom Käferholze (tertiärer Süsswasserkalk) herkommend anzutreffen, 3. August 1871 . . . . 0,0130 Grm.
2) Sodwasser in Lörrach, vortrefflich kühles Wasser, 3. August . . . . 0,0050 «
3) Quellwasser in Lörrach, Brunnen vor dem Gasthofe zum Hirschen, herkommend zwischen Schädel- nnd Hühnerberg, (mittlerer Jura und Muschelkalk), 3. August 1871 . . . . 0,0114 «
4) Quellwasser beim Kloster Weitnau, zwischen Steinen und Kandern (bunter Sandstein und Granit), 28. Juli 1871 . . . . 0,0007 «
5) Laufender Brunnen in Maulburg im Wiesenthale, (bunter Sandstein und Muschelkalk), 28. Juli 1871 0,0006 «
6) Laufender Brunnen beim Amthause in Schopfheim, aus buntem Sandstein herkommendes Wasser, 28. Juli 0,0007 «
7) Laufender Brunnen vor dem Gasthause zu Dreikönigen in Schopfheim, aus Kalkstein kommendes Wasser, 28. Juli 1871 . . . . 0,0063 «
8) Laufender Brunnen bei Schlechtenhaus nahe Steinen im Wiesenthale (bunter Sandstein), 28. Juli 1871 0,0110 «
9) Brunnen beim Wirthshause zum Sternen, Ende des Höllenthales von Freiburg i. B. her (Gneiss), 10. August 1871 . . . . 0,0007 «
10) Quelle bei Lenzkirch, am Walde neben dem Seeboden, (Gneiss), 8. August 1871 . . . . 0,0011 «
11) Quellwasser, über Wiese laufend, bei Unterlenzkirch, (Gneiss), 8. August 1871 . . . . 0,0008 «

12) Quelle (noch nicht gefasst) rechter Hand an der Strasse gegen Rechenfels zu von Unterlenzkirch her (Gneiss), 8. August 1871 . . . . 0,0022 Grm.

Für die oben aufgezählten Bach-, Fluss- und Seewasser ergibt sich der Minimalgehalt eines Liters an Salpetersäure ($N^2\Theta^5$) zu 0,0003 Grm., der Maximalgehalt zu 0,0155 Grm.

Für die Quellwasser des Wiesenthals und Schwarzwaldes zu 0,0006 und 0,013 Grm.

Für die Quellwasser im Canton Baselland zu 0,0007 und 0,0101 Grm.

Für diejenigen im Canton Solothurn zu 0,0002 und 0,006 Grm.

Auch hieraus ergibt sich wiederum der bedeutende Unterschied zwischen dem Salpetersäure-, resp. Nitratgehalte der Bach-, Fluss- und Seewasser, namentlich aber reiner Quellwasser einerseits und des städtischen inficirten Grundwassers andererseits. Für die reinen Quellwasser ergab sich als Minimalgehalt an $N^2\Theta^5$ 0,0002 Grm., als Maximalgehalt 0,013 Grm., fast die Hälfte weniger als der Minimalgehalt z. B. des Grundwassers Grossbasels.

Mittheilungen

Von

Heinrich Struve.

I. Zur Darstellung der Hyperoxyde des Baryums, Strontiums und des Calciums.

Wie bekannt wird gewöhnlich das Baryumhyperoxyd durch anhaltendes Glühen von Baryumoxyd in einer Atmosphäre von gereinigter Luft oder noch besser von Sauerstoff erhalten. Hierbei absorbirt das Oxyd Sauerstoff und geht in Hyperoxyd über. Das Baryumoxyd wird hierzu entweder durch Glühen von salpetersaurem Baryt oder von kohlensaurem Baryt mit Kohle gewonnen. Sind diese Substanzen nicht chemisch rein, so muss das Oxyd und später das Hyperoxyd mit den fremden Beimischungen verunreinigt sein, die diese enthielten.

So wurde mir vor 2 Jahren aus St. Petersburg ein Baryumhyperoxyd zugeschickt, das neben Spuren von Kieselsäure und Baryumnitrit nicht weniger als 4% Chlorbaryum enthielt. Ich muss hierauf aufmerksam machen, da eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, aus einem so verun-

reinigten Baryumhyperoxyd dargestellt, bei Reactionsversuchen zu falschen Erscheinungen und Schlüssen führen kann. Die Reinigung eines solchen Baryumhyperoxyds vorzunehmen, ist eine überaus umständliche Arbeit und schliesslich erhält man doch kein reines Hyperoxyd. Aus diesem Grunde war mir die Beobachtung sehr erwünscht, dass man sich aus dem kohlensauren Baryt unmittelbar mit Leichtigkeit eine so grosse Quantität von Hyperoxyd darstellen kann, dass man damit nicht nur alle Reactionen prüfen kann, sondern aus der man auch durch Behandlung mit Kohlensäure und Wasser eine verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd in genügender Menge zu erhalten vermag.

Diese Erfahrung spricht freilich gegen die Thatsache, *) dass der kohlensaure Baryt beim Rothglühen unveränderlich ist und erst im heftigsten Gebläsefeuer die Kohlensäure verliert. Hierauf gestützt wird auch in einzelnen Fällen der Baryt aus Lösungen als kohlensaurer Baryt niedergeschlagen und nach dem Glühen gewogen. Bei diesen Bestimmungen soll man freilich immer etwas zu wenig Baryt finden, was man sich durch die Auflöslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser erklärte.

Als Beleg für die Bildung des Baryumhyperoxyds aus dem kohlensauren Baryt diene folgender Versuch.

Kohlensaurer Baryt, niedergeschlagen aus einer recht verdünnten Lösung von reinem Chlorbaryum mit kohlensaurem Ammon, wurde aufs sorgfältigste ausgewaschen und dann bei 100⁰ getrocknet. Dieses blendend weisse Pulver löste sich vollständig in Essigsäure auf und in der Lösung waren Spuren von Chlor nicht nachzuweisen. 0,760 Grm. dieses Salzes wurden in einem Platintiegel so erhitzt, dass der Boden des Tiegels nur schwach geröthet war. Nach dem Erkalten des Tiegels zeigte sich durch Wägung eine Gewichtsabnahme von 0,002 Grm. Dabei hatte der Rückstand eine schwach gelbliche Färbung angenommen, und als eine kleine Probe desselben in bekannter Weise mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Essigsäure geprüft wurde, so trat augenblicklich eine starke Bläuung der Stärkelösung ein.

Der Gegenversuch mit dem ungeglühten kohlensauren Baryt gab durchaus keine Reaction.

Der Rückstand des geglühten kohlensauren Baryts wurde jetzt einer schwachen Rothglühhitze während längerer Zeit ausgesetzt und zwar bei

*) R. Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse. 5. Aufl. 1870, Seite 130 u. 196.

geöffnetem Deckel, damit die Luft recht freien Zutritt hatte, wie man es herrichtet, wenn man einen kohlehaltigen Niederschlag ausglüht. Schliesslich wurde der Tiegel über Schwefelsäure abgekühlt und durch Wägung ergab sich, dass 0,748 Grm. kohlensaurer Baryt 0,030 Grm. an Gewicht verloren hatten. Der erhaltene Rückstand hatte eine stärkere gelbliche Färbung angenommen und gab bei obiger Prüfung die stärkste Reaction.

Behandelte man diesen Rückstand mit Wasser und Kohlensäure in bekannter Weise zur Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd, so erhielt man eine Lösung, die mit Jodkalium und Chloroform geschüttelt, sehr bald die deutliche Jodreaction gab.

Der nach der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure bleibende unbedeutende Rückstand gab nach dem Auswaschen und nach dem Trocknen immer noch die deutlichsten Reactionen auf Baryumhyperoxyd. Eine ähnliche Erscheinung hat auch Schönbein*) bei der Gewinnung des Wasserstoffhyperoxyds aus dem Baryumhyperoxyd mit Kieselfluorwasserstoffsäure beobachtet.

Gestützt auf diese Bildung des Baryumhyperoxyds möchte ich die Hauptursache, warum man bei der Bestimmung des Baryts als kohlensaurer Baryt immer etwas zu wenig findet, in der Bildung des Hyperoxyds suchen.

Mit dem kohlensauren Strontian kann man dieselben Erscheinungen erhalten, nur schwächer und dabei nimmt der geglühte kohlensaure Strontian keine gelbliche Färbung an. Bei sehr gesteigerter Temperatur zerfällt das Hyperoxyd wieder.

Dieselbe Erscheinung lässt sich auch am kohlensauren Kalk beobachten, nur ist es Bedingung, dass derselbe durchaus frei von Spuren von Eisenoxyd sein muss. Am Besten erhält man diese Bildung des Hyperoxyds unter Anwendung von oxalsaurem Kalk. Glüht man denselben zuerst unter Zutritt der Luft, bis er vollkommen weiss erscheint, so erhält man bei der Prüfung desselben mit Jodkaliumstärke und Essigsäure durchaus keine Reaction. Wenn man aber diesen Rückstand eine Zeit hindurch einer sehr gelinden Hitze im Platintiegel aussetzt, so gibt derselbe nach dem Erkalten die deutlichste Reaction. Steigert man dann die Temperatur und lässt erkalten, so gibt der Rückstand wieder keine Reaction. Wir sehen somit, dass man bei niedriger Temperatur die Bildung des Hyperoxyds hervorrufen und durch Steigerung der Hitze das gebildete Calciumhyperoxyd wieder vernichten kann.

*) J. f. pract. Chem. 1860, Bd. 20, S. 257.

Bei welcher Temperatur die Bildung des Calciumhyperoxyds erfolgt und das gebildete sich wieder zersetzt, ist von mir nicht weiter untersucht worden.

Aus diesem Auftreten des Calciumhyperoxyds glaubte ich folgern zu können, dass sich unter günstigen Umständen bei der Darstellung von reinem Aetzkalk im Grossen auch das Hyperoxyd bilden müsste, da alle Bedingungen dazu gegeben sind. Meine Vermuthung hat sich auch vollständig bestätigt und zwar an einem reinen Aetzkalk, den ich von Gehe & Comp. in Dresden bezogen hatte. Mit Magnesia habe ich verschiedene Versuche in derselben Richtung ausgeführt, allein die Bildung des Hyperoxyds nachzuweisen ist mir nicht gelungen. Dafür zeigte sich aber, dass alle Magnesia alba oder usta nachweisbare Spuren von salpetriger Säure oder richtiger Ammonnitrit enthalten, die man in der Lösung nach der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure in bekannter Weise nachweisen kann.

II. Beitrag zur Bestimmung der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und des Wasserstoffhyperoxyds mit einer Indigolösung.

Im weiteren Verlauf meiner Studien über Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak in verschiedenen atmosphärischen Flüssigkeiten, war mir die quantitative Bestimmung dieser Körper von besonderer Wichtigkeit. Daher war es selbstverständlich, dass ich den interessanten Mittheilungen des Prof. Goppelsröder und des Dr. H. Trommsdorff mit grösstem Interesse folgte. Hierbei erschien es mir auffallend, dass beide Männer in einem überaus wichtigen Puncte zu verschiedener Ansicht gekommen sind. Dieses bezieht sich nämlich auf die salpetrige Säure. Prof. Goppelsröder erkennt den Einfluss der Gegenwart der salpetrigen Säure bei der Bestimmung der Salpetersäure an und zwar gestützt auf eine Reactionsangabe von Schönbein, sich vorbehaltend genauere Versuche noch anzustellen. Dr. Hugo Trommsdorff dagegen negirt den Einfluss der salpetrigen Säure und zwar sich stützend auf einige Versuche mit salpetrigsaurem Silberoxyd.

Da ich mir schon vor Jahr und Tag eine Auflösung von Ammonnitrit durch Zerlegung von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Chlorammonium bereitet hatte, so war es mir eine Leichtigkeit einige Versuche zur Entscheidung dieser sich widersprechenden Angaben auszuführen, die ich im Folgenden mittheilen will.

Bei welcher Temperatur [illegible]
und das gebildete sich wieder [illegible]
sucht worden.

Aus diesem Auftreten [illegible]
können, dass sich [illegible]
reinem Aetzkalk im [illegible]
Bedingungen [illegible]
[illegible]

[illegible] r

[illegible] ie
[illegible] er
[illegible] ler
[illegible] der
[illegible] 58
[illegible] die
[illegible] gen-

[illegible] Nitrit-

[illegible] nitrat
[illegible] versuch
[illegible] 7,8 CC.
[illegible] früheren

[illegible] lösung.
[illegible] ergeben, doch
[illegible] immerhin belegt
[illegible] mengen von Nitraten
[illegible] stoffs zur vollständigen

Gehe ich zu den einzelnen Versuchen über, so muss ich zuerst hervorheben, dass 100 CC. der Salpeterlösung einem Gehalte von 0,00549 Grm. Salpetersäure entsprachen und dass 100 CC. der Ammonnitritlösung 0,00166 salpetrige Säure, bestimmt durch Titrirung mit einer Kaliumpermanganatlösung, enthielten.

Zur Indigolösung benutzte ich einen Indigocarmin, bezogen von Gehe & Comp. in Dresden. Er löste sich leicht in Wasser mit einer schön blauen Farbe, zeigte eine schwache alkalische Reaction und hielt sich hinreichend lange ohne besondere Veränderungen.

Bei der Ausführung der Versuche wurde in der Weise verfahren, dass zuerst mit jeder zu prüfenden Flüssigkeit ein Vorversuch ausgeführt wurde, der nur einen annähernden Werth gab. Dieses erreichte ich dadurch, dass zu den abgemessenen 10 oder 20 CC. Flüssigkeit 50 CC. Schwefelsäure hinzugefügt und darauf so rasch als möglich von der Indigolösung hinzugegeben wurde, bis unter Umschütteln und unter Erwärmung mit einer Spirituslampe die Flüssigkeit eine schwach bläuliche Färbung behielt, die selbst nach einigen Minuten nicht verschwand. Die Anzahl der verbrauchten CC. Indigolösung diente nun als Ausgangspunct zum eigentlichen Versuch, den ich entweder nach der von Goppelsröder angegebenen Vorschrift ausführte oder in folgender Weise:

In den Kolben wurden zuerst die abgemessenen CC. der zu prüfenden Flüssigkeit gegeben, dann die Schwefelsäure so hinzufliessen lassen, dass sie sich in bekannter Weise unter der Lösung ausbreitete ohne grosse Temperaturerhöhung zu verursachen. Darauf wurde die Indigolösung hinzugegeben und erst nachdem die durch den Vorversuch bestimmte Anzahl von CC. hineingeflossen war, wurde der Inhalt des Kolbens gemischt. Es erfolgte eine rasche Reaction, die Lösung entfärbte sich und jetzt musste mit der Indigolösung nachtitrirt werden bis zum Eintritt der blauen Färbung.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln ergab sich, dass 20 CC. Salpeterlösung, die im Vorversuch 17,3 CC. Indigolösung verlangten, in 3 Versuchen:

22,0 CC.
24,5 »
21,4 »

Mittel 22,95 CC. Indigolösung entfärbten.

Bei Anwendung von 10 CC. Salpeterlösung waren erforderlich:

12,5 CC.
11,5 »

Mittel 12,0 CC. Indigolösung.

20 CC. der Ammonnitritlösung entfärbten im Vorversuch 10,5 CC. Indigolösung. Bei der Nachtitrirung waren erforderlich:

15,5 CC.
15,3 »
15,2 »

Mittel 15,3 CC., die einem Gehalte von 0,000733 Salpetersäure oder von 0,000515 salpetriger Säure entsprachen. Nach dieser Bestimmung enthielten 100 CC. Ammonnitritlösung 0,002575 salpetriger Säure, was um 0,000915 mehr ist, als nach der Titrirung mit der Chamäleonlösung.

Für diesen Unterschied lässt sich die Erklärung aufstellen, dass die Nitritlösung sich nach und nach höher oxydirt. Hierfür spricht auch der Umstand, dass der durch eine Permanganatlösung festgestellte Titer der Nitritlösung nach und nach ein geringerer wird. So waren in 100 CC. der Nitritlösung im Monat Juni 0,00224 salpetrige Säure, somit um 0,00058 mehr als im October. Diese Versuche beweisen auf's deutlichste, dass die salpetrige Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure einer Indigolösung gegenüber durchaus nicht indifferent ist.

Von besonderem Interesse war es Gemenge von Nitrat- und Nitritlösungen in ähnlicher Weise zu prüfen.

Hierbei ergab sich in 2 Versuchen, in welchen 10 CC. Kaliumnitrat und 10 CC. Ammonnitritlösung gemischt waren, dass im Vorversuch 13,9 CC. Indigolösung und im darauf folgenden Endversuch 17,8 CC. Indigolösung verbraucht wurden. Unter Zugrundelegung der früheren Versuche hätte verbraucht werden sollen:

für 10 CC. Kaliumnitrat .	11,47	12,00 CC.
» 10 » Ammonnitrit .	7,65	7,65 »
	19,12	19,65 CC. Indigolösung.

Somit hat der unmittelbare Versuch etwas weniger ergeben, doch dieses darf nicht als entscheidend angesehen werden. Immerhin belegt aber dieser Versuch, dass bei einer Titrirung von Gemengen von Nitraten und Nitriten beide Oxydationsstufen des Stickstoffs zur vollständigen Wirkung kommen.

Schliesslich war es von Bedeutung auch das Wasserstoffhyperoxyd mit in den Kreis der Prüfungen zu ziehen.

Eine schwache Wasserstoffhyperoxyd-Lösung, bereitet durch Behandlung von BaO^2 mit Wasser und Kohlensäure, wurde hierzu benutzt. 100 CC. derselben enthielten nach einer Titrirung mit Kaliumpermanganat nur 0,000178 HO^2.

Unter Benutzung von 20 CC. HO^2 lösung waren 0,5 CC. Indigolösung erforderlich, durch welche somit ein Gehalt von 0,0000356 HO^2 angezeigt wurde. Als darauf 10 CC. der Nitritlösung mit 20 CC. HO^2lösung vermischt und nach den früheren Bestimmungen 8,2 CC. Indigolösung und dann 50 CC. Schwefelsäure hinzugegeben worden waren, so erfolgte nach dem Umschütteln noch vollständige Entfärbung, doch schon nach Zugabe von 0,2 CC. Indigolösung verschwand die blaue Färbung nicht mehr.

Wir sehen somit, dass auch in diesem Gemisch beide Verbindungen zur völligen Hervorbringung ihres Effectes gekommen waren.

Weiter verfolge ich diese interessanten Thatsachen nicht, muss aber noch erwähnen, dass gestützt auf diese Erfahrungen wir zu folgendem Schluss berechtigt sind.

Die von Prof. Goppelsröder mitgetheilten 91 quantitativen Bestimmungen der Salpetersäure in atmosphärischen Niederschlägen beziehen sich nicht allein auf die Salpetersäure, sondern auch auf die salpetrige Säure, ja in einigen Fällen vielleicht auch auf das Wasserstoffhyperoxyd.

Als Beleg für das Auftreten von grösseren Quantitäten von Ammonnitrit in den atmosphärischen Niederschlägen führe ich folgende Bestimmungen aus meinen Aufzeichnungen aus dem Jahre 1869 an.

Aus einer Reihe von Titrirungen von Schnee und Regenwasser mit einer Permanganatlösung ergab sich, dass in einem Liter Wasser im Maximum 0,00934 Grm. und im Minimum nur Spuren salpetriger Säure und Wasserstoffhyperoxyd enthalten waren. Nur in einem Versuch war es möglich, wenn auch nur annähernd das HO^2 und die salpetrige Säure zu bestimmen und hierbei ergab sich im Liter:

0,00115 salpetrige Säure und
0,00046 Wasserstoffhyperoxyd.

III. Die Benutzung einer Tanninlösung zur Abscheidung des Blutfarbstoffes aus Lösungen.

Im Januar dieses Jahres legte ich der Kaiserlichen caucasischen medicinischen Gesellschaft eine Arbeit «Vorschrift zur Untersuchung verdächtiger Flecke auf Blut und Samen» vor, die in den Schriften der Gesellschaft und als besondere Broschüre erschienen ist. Gegenwärtig bin ich mit einer Uebertragung dieser Schrift in meine Muttersprache beschäftigt, da aber bis zum Erscheinen derselben noch einige Monate vergehen können, so möchte ich in dieser Notiz auf die Benutzung einer Tanninlösung bei diesen Untersuchungen aufmerksam machen.

Setzt man zu einer Hämatin enthaltenden Flüssigkeit erst etwas Ammoniak oder Aetzkali, dann eine Tanninlösung und darauf Essigsäure bis zur deutlichen sauren Reaction, so erhält man einen dunkelgefärbten Niederschlag, der sich rasch aus der Flüssigkeit absetzt. Dieser Niederschlag, gerbsaures Hämatin, lässt sich auf einem Filter sammeln, auswaschen und nach dem Trocknen gibt er bei Behandlung mit Salmiak und Eisessigsäure in bekannter Weise die ausgezeichnetsten Häminkrystalle.

Mit dieser Reaction ist man im Stande die Gegenwart von Blut in Lösungen noch dann nachzuweisen, wenn alle anderen Reactionen schon versagen.

Um einen Begriff von der Empfindlichkeit dieser combinirten Reaction zu geben, erwähne ich, dass schon 20 CC. eines mit 0,023 % Blut versetzten Harnes hinreichen, um einen Niederschlag mit einer Tanninlösung zu geben, mit dem man viele Versuche auf Häminkrystalle anstellen kann. Man kann dann Spuren des noch feuchten Niederschlages auf einem Objectglase eintrocknen lassen und diesen Rückstand auf Häminkrystalle bearbeiten, am besten ohne Erwärmung.

Im Harn versagt diese Abscheidung des Hämatins erst wenn starke alkalische Fäulniss eingetreten ist.

In verschiedenen Fällen, wo ich pathologischen Harn auf das Vorkommen von Blutfarbstoff zu untersuchen hatte, konnte ich die soeben beschriebene Methode mit grösstem Vortheil anwenden. Selbst in solchen Fällen, wo es mir mit den gewöhnlichen Methoden nicht möglich war, die Gegenwart von Albumin im Harn nachzuweisen, da konnte ich mit Hülfe des Tanninniederschlages Häminkrystalle darstellen und somit die Gegenwart von Blutfarbstoff darlegen.

Diese Untersuchungen brachten es mit sich, dass ich die verschiedenen Methoden zum Nachweis von Albumin versuchen und vergleichen konnte und gestützt auf diese Versuche gebe ich jetzt der von Hoppe-Seyler*) vorgeschlagenen Methode den Vorzug. Nach dieser säuert man die zu prüfende Flüssigkeit mit Essigsäure an, setzt ein der Flüssigkeit gleiches Volum einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron hinzu und erhitzt nun bis zum Kochen, wobei sich auch die unbedeutendsten Spuren von Albumin abscheiden.

Ich breche aber hiermit diese Mittheilung ab, da ich die Tannin-Reaction in grösserer Ausführlichkeit in der oben angekündigten Schrift behandeln werde.

Tiflis, 1. December 1871.

Eine Vorsichtsmaassregel bei Phosphorsäurebestimmungen.

Von

Dr. L. Brunner.

Die Fällung der schwefelsauren Magnesialösung durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und die Verhinderung derselben durch Chlorammonium ist allbekannt; weniger beachtet dürfte jedoch das Verhalten einer solchen Magnesialösung in der Wärme sein; schon bei 60—70° scheidet eine auch mit sonst hinlänglicher Menge von Chlorammonium versetzte Lösung von schwefelsaurer Magnesia auf Zugabe von Ammoniak weisse Flocken von Magnesiahydrat ab. (Der Niederschlag enthält nach dem Auswaschen keine Schwefelsäure). Dieser Umstand kann leicht zu einer bedeutenden Fehlerquelle werden bei der gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode in den künstlichen Düngemitteln, wie Knochenmehl, Superphosphat, Guano etc., wo die Phosphorsäure nach Entfernung des Eisens und Kalkes als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt wird. Im hiesigen Laboratorium z. B. wird in den meisten Fällen**) die Phosphorsäure in folgender Weise bestimmt: Die in Salz- oder Salpetersäure gelöste Asche, resp. der wässrige Auszug, wird nach etwaiger Theilung

---

*) Hoppe-Seyler, Handbuch der phys.-path. chem. Analyse. 3. Aufl. Berlin 1870. S. 193.

**) Wo grössere Quantitäten von Eisen diesem Verfahren entgegen stehen, wird die Methode nach Sonnenschein angewendet.

mit wenig Ammoniak und Essigsäure zur Abscheidung des phosphorsauren Eisens versetzt, das Filtrat nach dem Auswaschen erhitzt, der Kalk als oxalsaurer abgeschieden, und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Da bekanntlich der oxalsaure Kalk sich sehr schnell filtrirt, ist bei vollendetem Auswaschen das Filtrat noch beträchtlich warm; würde man jetzt sofort die mit Chlorammonium versetzte Magnesialösung und Ammoniak hinzuthun, so würde sicher die gefundene Phosphorsäuremenge zu hoch ausfallen. Als Beweis möge folgender Fall dienen. Nachdem das Filtrat von oxalsaurem Kalk bei ursprünglich salzsaurer Lösung kaum noch eine Reaction auf Chlor zeigte, wurden dennoch etwa 100 CC. siedenden Wassers nach und nach auf den Niederschlag gegeben und gesondert aufgefangen, um zu sehen, ob Magnesialösung noch einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia hervorbringen würde. Auf Zusatz derselben und von noch etwas Ammoniak entstand fast momentan ein beträchtlicher Niederschlag, der jedoch in Salpetersäure gelöst keine Spur von Phosphorsäure auf Zugabe von molybdänsaurem Ammon, selbst bei längerem Stehen an einem mässig warmen Orte, erkennen liess. Es musste obiger Niederschlag also reine Magnesia gewesen sein. Da die vorräthige und zur Fällung benutzte Magnesialösung auf Zusatz selbst von concentrirtem Ammon völlig klar blieb, wurden 25 CC. derselben zu 100 CC. heissen Wassers gethan und Ammoniak zugegeben; es entstand wieder wie oben ein weisser Niederschlag. Zunächst wurde der Magnesialösung die Schuld beigemessen; dieselbe wird im hiesigen Laboratorium, abweichend von Fresenius'. Vorschrift, in der Weise bereitet, dass eine frische Lösung von krystall. schwefelsaurer Magnesia mit Ammoniak völlig gefällt wird. Nach dem Lösen des Niederschlages in Salzsäure wird nochmals Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt; nach 2 — 3 Tagen wird die so fertige Lösung von etwa ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt und geprüft, ob auf Zusatz eines grösseren Ueberschusses concentrirten Ammoniaks ein Niederschlag entsteht, was in der Regel nicht eintritt. Da die oben angeführte Beobachtung auf Rechnung dieser Bereitungsweise zu setzen sein konnte, wurde nach der von Fresenius angegebenen Methode eine Magnesialösung hergestellt, bestehend aus 1 Theil krystallisirtem Bittersalz, 1 Theil Chlorammonium, 8 Theil Wasser und 4 Theil Ammoniak von 0,96 spec. Gew. *) Diese Lösung

*) Ich bemerke dazu, dass ich in neuerer Zeit die Magnesiamixtur unter Zusatz der doppelten Menge Chlorammonium darstellen lasse (vergl. meine Anl. zur quant. Anal. 6. Aufl. p. 126). R. F.

Diese Untersuchungen brachten es mit sich, dass ich die verschiedenen Methoden zum Nachweis von Albumin versuchen und vergleichen konnte und gestützt auf diese Versuche gebe ich jetzt der von Hoppe-Seyler*) vorgeschlagenen Methode den Vorzug. Nach dieser säuert man die zu prüfende Flüssigkeit mit Essigsäure an, setzt ein der Flüssigkeit gleiches Volum einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron hinzu und erhitzt nun bis zum Kochen, wobei sich auch die unbedeutendsten Spuren von Albumin abscheiden.

Ich breche aber hiermit diese Mittheilung ab, da ich die Tannin-Reaction in grösserer Ausführlichkeit in der oben angekündigten Schrift behandeln werde.

Tiflis, 1. December 1871.

Eine Vorsichtsmaassregel bei Phosphorsäurebestimmungen.

Von

Dr. L. Brunner.

Die Fällung der schwefelsauren Magnesialösung durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und die Verhinderung derselben durch Chlorammonium ist allbekannt; weniger beachtet dürfte jedoch das Verhalten einer solchen Magnesialösung in der Wärme sein; schon bei 60—70° scheidet eine auch mit sonst hinlänglicher Menge von Chlorammonium versetzte Lösung von schwefelsaurer Magnesia auf Zugabe von Ammoniak weisse Flocken von Magnesiahydrat ab. (Der Niederschlag enthält nach dem Auswaschen keine Schwefelsäure). Dieser Umstand kann leicht zu einer bedeutenden Fehlerquelle werden bei der gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode in den künstlichen Düngemitteln, wie Knochenmehl, Superphosphat, Guano etc., wo die Phosphorsäure nach Entfernung des Eisens und Kalkes als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt wird. Im hiesigen Laboratorium z. B. wird in den meisten Fällen**) die Phosphorsäure in folgender Weise bestimmt: Die in Salz- oder Salpetersäure gelöste Asche, resp. der wässrige Auszug, wird nach etwaiger Theilung

---

*) Hoppe-Seyler, Handbuch der phys.-path. chem. Analyse. 3. Aufl. Berlin 1870. S. 193.

**) Wo grössere Quantitäten von Eisen diesem Verfahren entgegen stehen, wird die Methode nach Sonnenschein angewendet.

mit wenig Ammoniak und Essigsäure zur Abscheidung des phosphorsauren Eisens versetzt, das Filtrat nach dem Auswaschen erhitzt, der Kalk als oxalsaurer abgeschieden, und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Da bekanntlich der oxalsaure Kalk sich sehr schnell filtrirt, ist bei vollendetem Auswaschen das Filtrat noch beträchtlich warm; würde man jetzt sofort die mit Chlorammonium versetzte Magnesialösung und Ammoniak hinzuthun, so würde sicher die gefundene Phosphorsäuremenge zu hoch ausfallen. Als Beweis möge folgender Fall dienen. Nachdem das Filtrat von oxalsaurem Kalk bei ursprünglich salzsaurer Lösung kaum noch eine Reaction auf Chlor zeigte, wurden dennoch etwa 100 CC. siedenden Wassers nach und nach auf den Niederschlag gegeben und gesondert aufgefangen, um zu sehen, ob Magnesialösung noch einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia hervorbringen würde. Auf Zusatz derselben und von noch etwas Ammoniak entstand fast momentan ein beträchtlicher Niederschlag, der jedoch in Salpetersäure gelöst keine Spur von Phosphorsäure auf Zugabe von molybdänsaurem Ammon, selbst bei längerem Stehen an einem mässig warmen Orte, erkennen liess. Es musste obiger Niederschlag also reine Magnesia gewesen sein. Da die vorräthige und zur Fällung benutzte Magnesialösung auf Zusatz selbst von concentrirtem Ammon völlig klar blieb, wurden 25 CC. derselben zu 100 CC. heissen Wassers gethan und Ammoniak zugegeben; es entstand wieder wie oben ein weisser Niederschlag. Zunächst wurde der Magnesialösung die Schuld beigemessen; dieselbe wird im hiesigen Laboratorium, abweichend von Fresenius'. Vorschrift, in der Weise bereitet, dass eine frische Lösung von krystall. schwefelsaurer Magnesia mit Ammoniak völlig gefällt wird. Nach dem Lösen des Niederschlages in Salzsäure wird nochmals Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt; nach 2 — 3 Tagen wird die so fertige Lösung von etwa ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt und geprüft, ob auf Zusatz eines grösseren Ueberschusses concentrirten Ammoniaks ein Niederschlag entsteht, was in der Regel nicht eintritt. Da die oben angeführte Beobachtung auf Rechnung dieser Bereitungsweise zu setzen sein konnte, wurde nach der von Fresenius angegebenen Methode eine Magnesialösung hergestellt, bestehend aus 1 Theil krystallisirtem Bittersalz, 1 Theil Chlorammonium, 8 Theil Wasser und 4 Theil Ammoniak von 0,96 spec. Gew. *) Diese Lösung

*) Ich bemerke dazu, dass ich in neuerer Zeit die Magnesiamixtur unter Zusatz der doppelten Menge Chlorammonium darstellen lasse (vergl. meine Anl. zur quant. Anal. 6. Aufl. p. 126). R. F.

12) Quelle (noch nicht gefasst) rechter Hand an der Strasse gegen Rechenfels zu von Unterlenzkirch her (Gneiss), 8. August 1871 . . . . 0,0022 Grm.

Für die oben aufgezählten Bach-, Fluss- und Seewasser ergibt sich der Minimalgehalt eines Liters an Salpetersäure ($N^2\Theta^5$) zu 0,0003 Grm., der Maximalgehalt zu 0,0155 Grm.

Für die Quellwasser des Wiesenthals und Schwarzwaldes zu 0,0006 und 0,013 Grm.

Für die Quellwasser im Canton Baselland zu 0,0007 und 0,0101 Grm.

Für diejenigen im Canton Solothurn zu 0,0002 und 0,006 Grm.

Auch hieraus ergibt sich wiederum der bedeutende Unterschied zwischen dem Salpetersäure-, resp. Nitratgehalte der Bach-, Fluss- und Seewasser, namentlich aber reiner Quellwasser einerseits und des städtischen inficirten Grundwassers andererseits. Für die reinen Quellwasser ergab sich als Minimalgehalt an $N^2\Theta^5$ 0,0002 Grm., als Maximalgehalt 0,013 Grm., fast die Hälfte weniger als der Minimalgehalt z. B. des Grundwassers Grossbasels.

Mittheilungen

Von

Heinrich Struve.

I. Zur Darstellung der Hyperoxyde des Baryums, Strontiums und des Calciums.

Wie bekannt wird gewöhnlich das Baryumhyperoxyd durch anhaltendes Glühen von Baryumoxyd in einer Atmosphäre von gereinigter Luft oder noch besser von Sauerstoff erhalten. Hierbei absorbirt das Oxyd Sauerstoff und geht in Hyperoxyd über. Das Baryumoxyd wird hierzu entweder durch Glühen von salpetersaurem Baryt oder von kohlensaurem Baryt mit Kohle gewonnen. Sind diese Substanzen nicht chemisch rein, so muss das Oxyd und später das Hyperoxyd mit den fremden Beimischungen verunreinigt sein, die diese enthielten.

So wurde mir vor 2 Jahren aus St. Petersburg ein Baryumhyperoxyd zugeschickt, das neben Spuren von Kieselsäure und Baryumnitrit nicht weniger als 4% Chlorbaryum enthielt. Ich muss hierauf aufmerksam machen, da eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, aus einem so verun-

reinigten Baryumhyperoxyd dargestellt, bei Reactionsversuchen zu falschen Erscheinungen und Schlüssen führen kann. Die Reinigung eines solchen Baryumhyperoxyds vorzunehmen, ist eine überaus umständliche Arbeit und schliesslich erhält man doch kein reines Hyperoxyd. Aus diesem Grunde war mir die Beobachtung sehr erwünscht, dass man sich aus dem kohlensauren Baryt unmittelbar mit Leichtigkeit eine so grosse Quantität von Hyperoxyd darstellen kann, dass man damit nicht nur alle Reactionen prüfen kann, sondern aus der man auch durch Behandlung mit Kohlensäure und Wasser eine verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd in genügender Menge zu erhalten vermag.

Diese Erfahrung spricht freilich gegen die Thatsache, *) dass der kohlensaure Baryt beim Rothglühen unveränderlich ist und erst im heftigsten Gebläsefeuer die Kohlensäure verliert. Hierauf gestützt wird auch in einzelnen Fällen der Baryt aus Lösungen als kohlensaurer Baryt niedergeschlagen und nach dem Glühen gewogen. Bei diesen Bestimmungen soll man freilich immer etwas zu wenig Baryt finden, was man sich durch die Auflöslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser erklärte.

Als Beleg für die Bildung des Baryumhyperoxyds aus dem kohlensauren Baryt diene folgender Versuch.

Kohlensaurer Baryt, niedergeschlagen aus einer recht verdünnten Lösung von reinem Chlorbaryum mit kohlensaurem Ammon, wurde aufs sorgfältigste ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet. Dieses blendend weisse Pulver löste sich vollständig in Essigsäure auf und in der Lösung waren Spuren von Chlor nicht nachzuweisen. 0,760 Grm. dieses Salzes wurden in einem Platintiegel so erhitzt, dass der Boden des Tiegels nur schwach geröthet war. Nach dem Erkalten des Tiegels zeigte sich durch Wägung eine Gewichtsabnahme von 0,002 Grm. Dabei hatte der Rückstand eine schwach gelbliche Färbung angenommen, und als eine kleine Probe desselben in bekannter Weise mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Essigsäure geprüft wurde, so trat augenblicklich eine starke Bläuung der Stärkelösung ein.

Der Gegenversuch mit dem ungeglühten kohlensauren Baryt gab durchaus keine Reaction.

Der Rückstand des geglühten kohlensauren Baryts wurde jetzt einer schwachen Rothglühhitze während längerer Zeit ausgesetzt und zwar bei

*) R. Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse. 5. Aufl. 1870, Seite 130 u. 196.

geöffnetem Deckel, damit die Luft recht freien Zutritt hatte, wie man es herrichtet, wenn man einen kohlehaltigen Niederschlag ausglüht. Schliesslich wurde der Tiegel über Schwefelsäure abgekühlt und durch Wägung ergab sich, dass 0,748 Grm. kohlensaurer Baryt 0,030 Grm. an Gewicht verloren hatten. Der erhaltene Rückstand hatte eine stärkere gelbliche Färbung angenommen und gab bei obiger Prüfung die stärkste Reaction.

Behandelte man diesen Rückstand mit Wasser und Kohlensäure in bekannter Weise zur Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd, so erhielt man eine Lösung, die mit Jodkalium und Chloroform geschüttelt, sehr bald die deutliche Jodreaction gab.

Der nach der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure bleibende unbedeutende Rückstand gab nach dem Auswaschen und nach dem Trocknen immer noch die deutlichsten Reactionen auf Baryumhyperoxyd. Eine ähnliche Erscheinung hat auch Schönbein*) bei der Gewinnung des Wasserstoffhyperoxyds aus dem Baryumhyperoxyd mit Kieselfluorwasserstoffsäure beobachtet.

Gestützt auf diese Bildung des Baryumhyperoxyds möchte ich die Hauptursache, warum man bei der Bestimmung des Baryts als kohlensaurer Baryt immer etwas zu wenig findet, in der Bildung des Hyperoxyds suchen.

Mit dem kohlensauren Strontian kann man dieselben Erscheinungen erhalten, nur schwächer und dabei nimmt der geglühte kohlensaure Strontian keine gelbliche Färbung an. Bei sehr gesteigerter Temperatur zerfällt das Hyperoxyd wieder.

Dieselbe Erscheinung lässt sich auch am kohlensauren Kalk beobachten, nur ist es Bedingung, dass derselbe durchaus frei von Spuren von Eisenoxyd sein muss. Am Besten erhält man diese Bildung des Hyperoxyds unter Anwendung von oxalsaurem Kalk. Glüht man denselben zuerst unter Zutritt der Luft, bis er vollkommen weiss erscheint, so erhält man bei der Prüfung desselben mit Jodkaliumstärke und Essigsäure durchaus keine Reaction. Wenn man aber diesen Rückstand eine Zeit hindurch einer sehr gelinden Hitze im Platintiegel aussetzt, so gibt derselbe nach dem Erkalten die deutlichste Reaction. Steigert man dann die Temperatur und lässt erkalten, so gibt der Rückstand wieder keine Reaction. Wir sehen somit, dass man bei niedriger Temperatur die Bildung des Hyperoxyds hervorrufen und durch Steigerung der Hitze das gebildete Calciumhyperoxyd wieder vernichten kann.

---

*) J. f. pract. Chem. 1860, Bd. 20, S. 257.

Bei welcher Temperatur die Bildung des Calciumhyperoxyds erfolgt und das gebildete sich wieder zersetzt, ist von mir nicht weiter untersucht worden.

Aus diesem Auftreten des Calciumhyperoxyds glaubte ich folgern zu können, dass sich unter günstigen Umständen bei der Darstellung von reinem Aetzkalk im Grossen auch das Hyperoxyd bilden müsste, da alle Bedingungen dazu gegeben sind. Meine Vermuthung hat sich auch vollständig bestätigt und zwar an einem reinen Aetzkalk, den ich von Gehe & Comp. in Dresden bezogen hatte. Mit Magnesia habe ich verschiedene Versuche in derselben Richtung ausgeführt, allein die Bildung des Hyperoxyds nachzuweisen ist mir nicht gelungen. Dafür zeigte sich aber, dass alle Magnesia alba oder usta nachweisbare Spuren von salpetriger Säure oder richtiger Ammonnitrit enthalten, die man in der Lösung nach der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure in bekannter Weise nachweisen kann.

II. Beitrag zur Bestimmung der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und des Wasserstoffhyperoxyds mit einer Indigolösung.

Im weiteren Verlauf meiner Studien über Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak in verschiedenen atmosphärischen Flüssigkeiten, war mir die quantitative Bestimmung dieser Körper von besonderer Wichtigkeit. Daher war es selbstverständlich, dass ich den interessanten Mittheilungen des Prof. Goppelsröder und des Dr. H. Trommsdorff mit grösstem Interesse folgte. Hierbei erschien es mir auffallend, dass beide Männer in einem überaus wichtigen Puncte zu verschiedener Ansicht gekommen sind. Dieses bezieht sich nämlich auf die salpetrige Säure. Prof. Goppelsröder erkennt den Einfluss der Gegenwart der salpetrigen Säure bei der Bestimmung der Salpetersäure an und zwar gestützt auf eine Reactionsangabe von Schönbein, sich vorbehaltend genauere Versuche noch anzustellen. Dr. Hugo Trommsdorff dagegen negirt den Einfluss der salpetrigen Säure und zwar sich stützend auf einige Versuche mit salpetrigsaurem Silberoxyd.

Da ich mir schon vor Jahr und Tag eine Auflösung von Ammonnitrit durch Zerlegung von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Chlorammonium bereitet hatte, so war es mir eine Leichtigkeit einige Versuche zur Entscheidung dieser sich widersprechenden Angaben auszuführen, die ich im Folgenden mittheilen will.

Gehe ich zu den einzelnen Versuchen über, so muss ich zuerst hervorheben, dass 100 CC. der Salpeterlösung einem Gehalte von 0,00549 Grm. Salpetersäure entsprachen und dass 100 CC. der Ammonnitritlösung 0,00166 salpetrige Säure, bestimmt durch Titrirung mit einer Kaliumpermanganatlösung, enthielten.

Zur Indigolösung benutzte ich einen Indigocarmin, bezogen von Gehe & Comp. in Dresden. Er löste sich leicht in Wasser mit einer schön blauen Farbe, zeigte eine schwache alkalische Reaction und hielt sich hinreichend lange ohne besondere Veränderungen.

Bei der Ausführung der Versuche wurde in der Weise verfahren, dass zuerst mit jeder zu prüfenden Flüssigkeit ein Vorversuch ausgeführt wurde, der nur einen annähernden Werth gab. Dieses erreichte ich dadurch, dass zu den abgemessenen 10 oder 20 CC. Flüssigkeit 50 CC. Schwefelsäure hinzugefügt und darauf so rasch als möglich von der Indigolösung hinzugegeben wurde, bis unter Umschütteln und unter Erwärmung mit einer Spirituslampe die Flüssigkeit eine schwach bläuliche Färbung behielt, die selbst nach einigen Minuten nicht verschwand. Die Anzahl der verbrauchten CC. Indigolösung diente nun als Ausgangspunct zum eigentlichen Versuch, den ich entweder nach der von Goppelsröder angegebenen Vorschrift ausführte oder in folgender Weise:

In den Kolben wurden zuerst die abgemessenen CC. der zu prüfenden Flüssigkeit gegeben, dann die Schwefelsäure so hinzufliessen lassen, dass sie sich in bekannter Weise unter der Lösung ausbreitete ohne grosse Temperaturerhöhung zu verursachen. Darauf wurde die Indigolösung hinzugegeben und erst nachdem die durch den Vorversuch bestimmte Anzahl von CC. hineingeflossen war, wurde der Inhalt des Kolbens gemischt. Es erfolgte eine rasche Reaction, die Lösung entfärbte sich und jetzt musste mit der Indigolösung nachtitrirt werden bis zum Eintritt der blauen Färbung.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln ergab sich, dass 20 CC. Salpeterlösung, die im Vorversuch 17,3 CC. Indigolösung verlangten, in 3 Versuchen:

22,0 CC.
24,5 »
21,4 »

Mittel 22,95 CC. Indigolösung entfärbten.

Bei Anwendung von 10 CC. Salpeterlösung waren erforderlich:

12,5 CC.
11,5 »

Mittel 12,0 CC. Indigolösung.

20 CC. der Ammonnitritlösung entfärbten im Vorversuch 10,5 CC. Indigolösung. Bei der Nachtitrirung waren erforderlich:

15,5 CC.
15,3 »
15,2 »

Mittel 15,3 CC., die einem Gehalte von 0,000733 Salpetersäure oder von 0,000515 salpetriger Säure entsprachen. Nach dieser Bestimmung enthielten 100 CC. Ammonnitritlösung 0,002575 salpetriger Säure, was um 0,000915 mehr ist, als nach der Titrirung mit der Chamäleonlösung.

Für diesen Unterschied lässt sich die Erklärung aufstellen, dass die Nitritlösung sich nach und nach höher oxydirt. Hierfür spricht auch der Umstand, dass der durch eine Permanganatlösung festgestellte Titer der Nitritlösung nach und nach ein geringerer wird. So waren in 100 CC. der Nitritlösung im Monat Juni 0,00224 salpetrige Säure, somit um 0,00058 mehr als im October. Diese Versuche beweisen auf's deutlichste, dass die salpetrige Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure einer Indigolösung gegenüber durchaus nicht indifferent ist.

Von besonderem Interesse war es Gemenge von Nitrat- und Nitritlösungen in ähnlicher Weise zu prüfen.

Hierbei ergab sich in 2 Versuchen, in welchen 10 CC. Kaliumnitrat und 10 CC. Ammonnitritlösung gemischt waren, dass im Vorversuch 13,9 CC. Indigolösung und im darauf folgenden Endversuch 17,8 CC. Indigolösung verbraucht wurden. Unter Zugrundelegung der früheren Versuche hätte verbraucht werden sollen:

für 10 CC. Kaliumnitrat .	11,47	12,00 CC.
» 10 » Ammonnitrit .	7,65	7,65 »
	19,12	19,65 CC. Indigolösung.

Somit hat der unmittelbare Versuch etwas weniger ergeben, doch dieses darf nicht als entscheidend angesehen werden. Immerhin belegt aber dieser Versuch, dass bei einer Titrirung von Gemengen von Nitraten und Nitriten beide Oxydationsstufen des Stickstoffs zur vollständigen Wirkung kommen.

Schliesslich war es von Bedeutung auch das Wasserstoffhyperoxyd mit in den Kreis der Prüfungen zu ziehen.

Eine schwache Wasserstoffhyperoxyd-Lösung, bereitet durch Behandlung von BaO^2 mit Wasser und Kohlensäure, wurde hierzu benutzt. 100 CC. derselben enthielten nach einer Titrirung mit Kaliumpermanganat nur 0,000178 HO^2.

Unter Benutzung von 20 CC. HO^2 lösung waren 0,5 CC. Indigolösung erforderlich, durch welche somit ein Gehalt von 0,0000356 HO^2 angezeigt wurde. Als darauf 10 CC. der Nitritlösung mit 20 CC. HO^2lösung vermischt und nach den früheren Bestimmungen 8,2 CC. Indigolösung und dann 50 CC. Schwefelsäure hinzugegeben worden waren, so erfolgte nach dem Umschütteln noch vollständige Entfärbung, doch schon nach Zugabe von 0,2 CC. Indigolösung verschwand die blaue Färbung nicht mehr.

Wir sehen somit, dass auch in diesem Gemisch beide Verbindungen zur völligen Hervorbringung ihres Effectes gekommen waren.

Weiter verfolge ich diese interessanten Thatsachen nicht, muss aber noch erwähnen, dass gestützt auf diese Erfahrungen wir zu folgendem Schluss berechtigt sind.

Die von Prof. Goppelsröder mitgetheilten 91 quantitativen Bestimmungen der Salpetersäure in atmosphärischen Niederschlägen beziehen sich nicht allein auf die Salpetersäure, sondern auch auf die salpetrige Säure, ja in einigen Fällen vielleicht auch auf das Wasserstoffhyperoxyd.

Als Beleg für das Auftreten von grösseren Quantitäten von Ammonnitrit in den atmosphärischen Niederschlägen führe ich folgende Bestimmungen aus meinen Aufzeichnungen aus dem Jahre 1869 an.

Aus einer Reihe von Titrirungen von Schnee und Regenwasser mit einer Permanganatlösung ergab sich, dass in einem Liter Wasser im Maximum 0,00934 Grm. und im Minimum nur Spuren salpetriger Säure und Wasserstoffhyperoxyd enthalten waren. Nur in einem Versuch war es möglich, wenn auch nur annähernd das HO^2 und die salpetrige Säure zu bestimmen und hierbei ergab sich im Liter:

0,00115 salpetrige Säure und
0,00046 Wasserstoffhyperoxyd.

III. Die Benutzung einer Tanninlösung zur Abscheidung des Blutfarbstoffes aus Lösungen.

Im Januar dieses Jahres legte ich der Kaiserlichen caucasischen medicinischen Gesellschaft eine Arbeit «Vorschrift zur Untersuchung verdächtiger Flecke auf Blut und Samen» vor, die in den Schriften der Gesellschaft und als besondere Broschüre erschienen ist. Gegenwärtig bin ich mit einer Uebertragung dieser Schrift in meine Muttersprache beschäftigt, da aber bis zum Erscheinen derselben noch einige Monate vergehen können, so möchte ich in dieser Notiz auf die Benutzung einer Tanninlösung bei diesen Untersuchungen aufmerksam machen.

Setzt man zu einer Hämatin enthaltenden Flüssigkeit erst etwas Ammoniak oder Aetzkali, dann eine Tanninlösung und darauf Essigsäure bis zur deutlichen sauren Reaction, so erhält man einen dunkelgefärbten Niederschlag, der sich rasch aus der Flüssigkeit absetzt. Dieser Niederschlag, gerbsaures Hämatin, lässt sich auf einem Filter sammeln, auswaschen und nach dem Trocknen gibt er bei Behandlung mit Salmiak und Eisessigsäure in bekannter Weise die ausgezeichnetsten Häminkrystalle.

Mit dieser Reaction ist man im Stande die Gegenwart von Blut in Lösungen noch dann nachzuweisen, wenn alle anderen Reactionen schon versagen.

Um einen Begriff von der Empfindlichkeit dieser combinirten Reaction zu geben, erwähne ich, dass schon 20 CC. eines mit 0,023% Blut versetzten Harnes hinreichen, um einen Niederschlag mit einer Tanninlösung zu geben, mit dem man viele Versuche auf Häminkrystalle anstellen kann. Man kann dann Spuren des noch feuchten Niederschlages auf einem Objectglase eintrocknen lassen und diesen Rückstand auf Häminkrystalle bearbeiten, am besten ohne Erwärmung.

Im Harn versagt diese Abscheidung des Hämatins erst wenn starke alkalische Fäulniss eingetreten ist.

In verschiedenen Fällen, wo ich pathologischen Harn auf das Vorkommen von Blutfarbstoff zu untersuchen hatte, konnte ich die soeben beschriebene Methode mit grösstem Vortheil anwenden. Selbst in solchen Fällen, wo es mir mit den gewöhnlichen Methoden nicht möglich war, die Gegenwart von Albumin im Harn nachzuweisen, da konnte ich mit Hülfe des Tanninniederschlages Häminkrystalle darstellen und somit die Gegenwart von Blutfarbstoff darlegen.

Diese Untersuchungen brachten es mit sich, dass ich die verschiedenen Methoden zum Nachweis von Albumin versuchen und vergleichen konnte und gestützt auf diese Versuche gebe ich jetzt der von Hoppe-Seyler*) vorgeschlagenen Methode den Vorzug. Nach dieser säuert man die zu prüfende Flüssigkeit mit Essigsäure an, setzt ein der Flüssigkeit gleiches Volum einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron hinzu und erhitzt nun bis zum Kochen, wobei sich auch die unbedeutendsten Spuren von Albumin abscheiden.

Ich breche aber hiermit diese Mittheilung ab, da ich die Tannin-Reaction in grösserer Ausführlichkeit in der oben angekündigten Schrift behandeln werde.

Tiflis, 1. December 1871.

Eine Vorsichtsmaassregel bei Phosphorsäurebestimmungen.

Von

Dr. L. Brunner.

Die Fällung der schwefelsauren Magnesialösung durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und die Verhinderung derselben durch Chlorammonium ist allbekannt; weniger beachtet dürfte jedoch das Verhalten einer solchen Magnesialösung in der Wärme sein; schon bei 60—70^0 scheidet eine auch mit sonst hinlänglicher Menge von Chlorammonium versetzte Lösung von schwefelsaurer Magnesia auf Zugabe von Ammoniak weisse Flocken von Magnesiahydrat ab. (Der Niederschlag enthält nach dem Auswaschen keine Schwefelsäure). Dieser Umstand kann leicht zu einer bedeutenden Fehlerquelle werden bei der gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode in den künstlichen Düngemitteln, wie Knochenmehl, Superphosphat, Guano etc., wo die Phosphorsäure nach Entfernung des Eisens und Kalkes als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt wird. Im hiesigen Laboratorium z. B. wird in den meisten Fällen**) die Phosphorsäure in folgender Weise bestimmt: Die in Salz- oder Salpetersäure gelöste Asche, resp. der wässrige Auszug, wird nach etwaiger Theilung

*) Hoppe-Seyler, Handbuch der phys.-path. chem. Analyse. 3. Aufl. Berlin 1870. S. 193.

**) Wo grössere Quantitäten von Eisen diesem Verfahren entgegen stehen, wird die Methode nach Sonnenschein angewendet.

mit wenig Ammoniak und Essigsäure zur Abscheidung des phosphorsauren Eisens versetzt, das Filtrat nach dem Auswaschen erhitzt, der Kalk als oxalsaurer abgeschieden, und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Da bekanntlich der oxalsaure Kalk sich sehr schnell filtrirt, ist bei vollendetem Auswaschen das Filtrat noch beträchtlich warm; würde man jetzt sofort die mit Chlorammonium versetzte Magnesialösung und Ammoniak hinzuthun, so würde sicher die gefundene Phosphorsäuremenge zu hoch ausfallen. Als Beweis möge folgender Fall dienen. Nachdem das Filtrat von oxalsaurem Kalk bei ursprünglich salzsaurer Lösung kaum noch eine Reaction auf Chlor zeigte, wurden dennoch etwa 100 CC. siedenden Wassers nach und nach auf den Niederschlag gegeben und gesondert aufgefangen, um zu sehen, ob Magnesialösung noch einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia hervorbringen würde. Auf Zusatz derselben und von noch etwas Ammoniak entstand fast momentan ein beträchtlicher Niederschlag, der jedoch in Salpetersäure gelöst keine Spur von Phosphorsäure auf Zugabe von molybdänsaurem Ammon, selbst bei längerem Stehen an einem mässig warmen Orte, erkennen liess. Es musste obiger Niederschlag also reine Magnesia gewesen sein. Da die vorräthige und zur Fällung benutzte Magnesialösung auf Zusatz selbst von concentrirtem Ammon völlig klar blieb, wurden 25 CC. derselben zu 100 CC. heissen Wassers gethan und Ammoniak zugegeben; es entstand wieder wie oben ein weisser Niederschlag. Zunächst wurde der Magnesialösung die Schuld beigemessen; dieselbe wird im hiesigen Laboratorium, abweichend von Fresenius'. Vorschrift, in der Weise bereitet, dass eine frische Lösung von krystall. schwefelsaurer Magnesia mit Ammoniak völlig gefällt wird. Nach dem Lösen des Niederschlages in Salzsäure wird nochmals Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt; nach 2 — 3 Tagen wird die so fertige Lösung von etwa ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt und geprüft, ob auf Zusatz eines grösseren Ueberschusses concentrirten Ammoniaks ein Niederschlag entsteht, was in der Regel nicht eintritt. Da die oben angeführte Beobachtung auf Rechnung dieser Bereitungsweise zu setzen sein konnte, wurde nach der von Fresenius angegebenen Methode eine Magnesialösung hergestellt, bestehend aus 1 Theil krystallisirtem Bittersalz, 1 Theil Chlorammonium, 8 Theil Wasser und 4 Theil Ammoniak von 0,96 spec. Gew. *) Diese Lösung

*) Ich bemerke dazu, dass ich in neuerer Zeit die Magnesiamixtur unter Zusatz der doppelten Menge Chlorammonium darstellen lasse (vergl. meine Anl. zur quant. Anal. 6. Aufl. p. 126). R. F.

gab bei gewöhnlicher Temperatur mit mehr Ammoniak keinen Niederschlag, wohl aber, wie die andere Lösung, nach dem Verdünnen mit dem 4fachen heissen Wassers. Schwefelsäure enthielt der ausgewaschene Niederschlag nicht, auch löste sich derselbe nicht merklich in Chlorammonium.

Der Einfluss, den dieses Verhalten auf die Richtigkeit einer Phosphorsäurebestimmung ausüben kann, ist augenfällig und wird belegt durch folgende Zahlen:

In zwei gleichen Theilen einer salzsauren Lösung von Knochenasche wurden nach Entfernung von Eisen und Kalk gefunden:

a) heiss (60—70⁰) gefällt . .	30,15	Proc. PO_5
b) kalt (etwa 20⁰) » . .	28,90	» »
Differenz . .	1,25	Proc.

Bei heisser Fällung war also das Resultat um 1,25 Proc. zu hoch gefunden unter sonst gleichen Verhältnissen; immerhin bedeutend, wenn man erwägt, dass in beiden Fällen, der vermutheten Phosphorsäuremenge entsprechend, nur ein geringer Ueberschuss von Magnesialösung zugesetzt und somit eine ziemlich verdünnte Lösung entstanden war.

Es ist daher unumgänglich nothwendig, bei Anwendung obiger Methode mit der Fällung der Phosphorsäure so lange zu zögern, bis das Filtrat vom Kalk annähernd die Zimmertemperatur angenommen hat, so sehr auch bei der meistens in bedeutender Zahl den Versuchsstationen vorliegenden Düngeranalysen der Analytiker gleichsam fabrikmässig vorgehen und nach möglichster Beschleunigung trachten muss.

Versuchsstation Pommritz im September 1871.

Bemerkung zur Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung.

Von

Dr. L. Brunner.

Im Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation des Markgrafthums Ober-Lausitz zu Pommritz wurde im Sommer 1870 eine Reihe von Analysen der auf dem Versuchsfelde gebauten Kartoffeln ausgeführt; letztere waren im Herbste 1869 geerntet, mussten jedoch nach der unmittelbar nach der Ernte vorgenommenen Wasserbestimmung wegen

anderer drängender Arbeiten zunächst getrocknet und zurückgestellt werden.

Beim Beginn der Analyse nach etwa 8 Monaten wurde beschlossen, den Zucker-, Dextrin- und Stärkegehalt durch Titriren mit Fehling'scher Lösung festzustellen; bei der Ausführung indessen musste in den meisten Fällen hiervon Abstand genommen werden. Obgleich das Trocknen der in kleine Würfel zerschnittenen Kartoffeln in Porcellanschalen bei etwa 80—90° C. im Wasserbade vorgenommen war, zeigte sich schon der wässrige Auszug der fein gepulverten Masse meist so dunkel gefärbt, dass beim Titriren die Endreaction durchaus nicht zu erkennen war. Das Entfärben erschien nicht recht thunlich und man schlug den freilich ebenfalls unbequemeren Weg der Bestimmung des reducirten Kupfers und Berechnung des Zuckers etc. aus demselben ein. Es wurden hierbei genau die von Fresenius (quant. Anal., 5. Aufl. p. 832) angegebenen Vorsichtsmaassregeln betreffs Decantirens und Auswaschens innegehalten. Zur Controle wurde das auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelte Kupferoxydul nach vollständigem Trocknen und Wägen in Oxyd übergeführt und bestimmt. Das gefundene Oxyd stimmte jedoch nie mit dem aus dem gefundenen Oxydul berechneten überein, stets wurden trotz des sorgfältigsten Trocknens der Filter, äusserst sorgsamen Oxydirens etc. einige Milligramme Oxyd mehr gefunden, als berechnet, z. B.:

a) gefunden 0,1030 CuO = 0,0925 Cu_2O (berechnet)
» 0,0875 »
ergibt ein Minus von 0,0050 Cu_2O

b) gefunden 0,1920 CuO = 0,172608 Cu_2O
» 0,167000 »
Minus = 0,005608 Cu_2O

c) gefunden 0,076 CuO = 0,068324 Cu_2O
» 0,064000 »
Minus = 0,004324 Cu_2O.

In einem Falle sogar, wo die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls augenscheinlich eine sehr geringe, aber auf dem Filter doch noch deutlich zu erkennen war, wurde durch die Wage nicht nur keine Zunahme, sondern vielmehr eine Abnahme des Filters bemerkt, während nach dem Oxydiren einige Milligramme Oxyd gefunden wurden.

Dieser Umstand besonders liess den Gedanken als den wahrschein-scheinlichsten erscheinen, dass während der Operation durch das Hindurchfiltriren der stark alkalischen, sonst verdünnten Kupferlösung ein

Theil des Filters durch die ablaufende Flüssigkeit gelöst und fortgeführt sei. Der directe Versuch bestätigte diese Annahme. Ein bei 100^0 sorgfältig getrocknetes Filter, welches 0,4820 Grm. wog, wurde mit einer den obigen Bestimmungen entsprechenden Menge ganz verdünnter Fehling'scher Lösung unter Zusatz von noch etwas Natronlauge behandelt, d. h. die siedend heisse Flüssigkeit wurde hindurchfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction weder auf Kupfer noch Alkali mehr gab. Nach abermaligem Trocknen ergab sich eine Gewichtsabnahme von 0,0135 Grm. entsprechend 2,80 Proc.

Da ja Cellulose in alkalischer Kupferlösung löslich ist, so war durch diesen directen Versuch obige Differenz zwischen dem aus dem Oxyd berechneten und dem wirklich gefundenen Kupferoxydul erklärlich; demgemäss musste das gefundene Kupferoxyd, nicht das Oxydul, als das richtige angesehen und in Rechnung gezogen werden. In der Folge wurde daher die Bestimmung als Kupferoxydul überhaupt unterlassen und dasselbe sofort in Oxyd übergeführt, als solches bestimmt und daraus der Zucker- etc. Gehalt berechnet, wodurch ausserdem das Trocknen der Filter erspart und die ganze Arbeit beschleunigt wurde.

Ob jedes Filtrirpapier ein ähnliches Verhalten zeigt, möchte zu bezweifeln sein, da ein später zu demselben Zwecke angestellter Versuch mit Papier aus einer andern Fabrik eine nur spurenweise Abnahme zeigte. Jedenfalls dürfte es, wenn man genöthigt ist, diese Bestimmungsmethode von Kohlehydraten anzuwenden, gerathen sein, das Verhalten des zur Verwendung kommenden Filtrirpapiers nach dieser Richtung hin zu erforschen, oder wenigstens anfangs die Controle durch Ueberführung des Oxyduls in Oxyd nicht zu unterlassen, um einen Fehler, der unter Umständen sehr bedeutend ausfallen kann, in dieser Weise zu vermeiden.

Limburg a. d. Lahn, den 1. November 1871.

Ein einfacher Thermo-Regulator.

Von

E. Reichert in Freiburg (Baden).

Das Princip dieses Regulators besteht darin, dass das sich in Folge der Erwärmung ausdehnende Quecksilber die Zuflussöffnung des zur Heizung dienenden Leuchtgases regulirt resp. verschliesst. Fig. 1 stellt den Apparat in $^1/_4$ der natürlichen Grösse vor; C ist das mit Quecksilber gefüllte Gefäss, dessen Thermometerröhre nach oben sich in einen Cy-

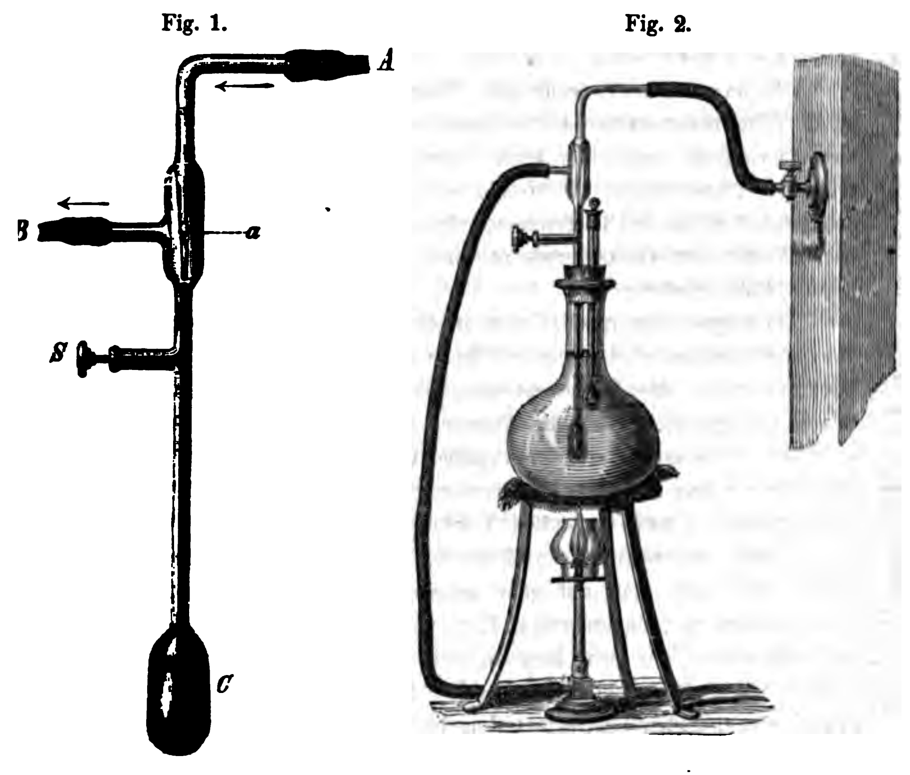


Fig. 1. Fig. 2.

linder erweitert. In diesem Cylinder ist das Gaszuflussrohr A eingeschmolzen und reicht bis an die Stelle, an der die Erweiterung der Thermometerröhre beginnt. Dasselbe hat bei a eine äusserst feine Oeffnung. Durch die Röhre B, welche an den Cylinder angesetzt ist, strömt das Gas nach dem Brenner ab. Fig. 2 zeigt die Zusammenstellung des Apparates zur Erwärmung einer Flüssigkeit in einer Kochflasche auf constante Temperatur. Die Wirkung des Regulators ist leicht ersichtlich. So lange das Quecksilber sich noch in der Thermometerröhre befindet, strömt das Gas ungehindert nach dem Brenner ab und die Erwärmung nimmt zu; dadurch steigt das Quecksilber allmählich in die Erweiterung, beginnt dort das Gas abzusperren und gelangt erst zur Ruhe, wenn die Wärme, welche durch das verbrennende Gas dem zu erwärmenden Gefässe zugeführt wird, gleich ist der von letzterem an die Umgebung abgegebenen Wärmemenge. Damit bei zu raschem Erhitzen und darauf erfolgender vollständiger Verschliessung die Gasflamme nicht erlischt,

ist bei a die feine Oeffnung angebracht, durch welche das Erhaltungsflämmchen gespeist wird.

Um auf bestimmte constante Temperatur bequem einzustellen, ist an die Thermometerröhre seitlich eine weitere, mit Quecksilber gefüllte, am andern Ende mit einer leicht beweglichen Schraube S verschlossene Glasröhre angesetzt. — Wird die Schraube herausgeschraubt, so sinkt das Quecksilber in der Thermometerröhre und die Temperatur, auf welche das zu erhitzende Gefäss erwärmt wird, fällt höher aus, im entgegengesetzten Falle niederer.

Am bequemsten regulirt man in der Art, dass, wenn die constante Temperatur bis auf etwa 2° erreicht ist, man dieselbe sehr langsam ansteigen lässt, und wenn dieselbe eingetreten, das Quecksilber mit der Schraube soweit hinaufdrückt, dass die Flamme eben anfängt kleiner zu werden.

Mit derartigen Regulatoren habe ich beliebige Wasser- und Luftmassen Tage lang auf einer Temperatur erhalten, die auf $\pm$ 0,1° constant sich erhielt und zwar auf allen Temperaturen, welche von 1° an über der höchsten Temperatur des Zimmers lagen; — beizufügen ist jedoch noch, dass wenn man auf sehr genaue Temperatureinhaltung reflectirt, man grössere thermometrische Gefässe anwenden muss und in Folge dessen die Temperatur nur sehr langsam steigen darf; *) soll jedoch die Temperatur nur auf 1°—2° constant sein, so genügen die Gefässe von der Grösse gewöhnlicher Thermometerkugeln oder Cylinder. Sollen ganz niedere Temperaturen eingehalten werden, so ist die Oeffnung a sehr fein zu machen und statt eines Bunsen'schen Brenners ist ein solcher mit feiner Mündung, etwa eine Löthrohrspitze zu verwenden. Ausserdem legt man in diesem Falle um die Wärmewirkung zu mässigen unmittelbar über das Flämmchen ein Drahtnetz und bringt den zu erwärmenden Körper in einen Abstand von 1 bis 3 Decimeter darüber an. Für Temperaturen unterhalb der der umgebenden Luft lässt sich mit gleichzeitiger Benutzung des Regulators sehr zweckmässig eine Kühlung mit kaltem Wasser vornehmen. Ich habe in einem Zimmer, dessen Temperatur 15° betrug, mit Kühlwasser von 10° den Inhalt der Flasche beliebig lang auf 12° erhalten.

Endlich bemerke ich noch, dass Herr C. Kramer, Glasbläser hier, dessen Arbeiten überhaupt mit grosser Geschicklichkeit und Genauigkeit ausgeführt werden, diese Regulatoren, allen Anforderungen gemäss, zum Preise von etwa 2 Thalern herstellt.

*) Für diesen Fall habe ich eigenthümlich construirte Thermometer mit Petroleum oder Weingeist angewendet.

Zur mikroskopischen Photographie.

Von

Ludwig Erkmann.

Legt man dünne Querschnitte von Pflanzentheilen u. s. w. über Nacht in eine nicht zu concentrirte Anilinroth-Lösung, so werden diese Pflanzentheile vollständig roth gefärbt. Wäscht man diese Pflanzentheile aber mehrmals mit Wasser aus, so lassen die nicht stickstoffhaltigen Stoffe das Anilinroth fahren, während die stickstoffhaltigen schön roth gefärbt erscheinen. Hauptsache ist, dass die Anilinroth-Lösung nicht zu concentrirt ist, damit das Bild, unter dem Mikroskop betrachtet, auch feine Schattirungen zeigt und nicht gleichmässig roth erscheint. Von grösserer Wichtigkeit zeigt sich diese Färbung beim Photographiren, indem das Bild mehr Contrast zeigt. Da die rothen Lichtstrahlen nur sehr schwach auf Jodsilber einwirken, so wird eine derartig erzeugte positive Photographie alle stickstoffhaltigen Substanzen dunkler und alle stickstofffreien Substanzen heller erscheinen lassen, was den Werth des Bildes jedenfalls sehr hebt. Jodlösung und salpetersaures Quecksilber sind nicht mit demselben Erfolg zu diesem Verfahren anwendbar.

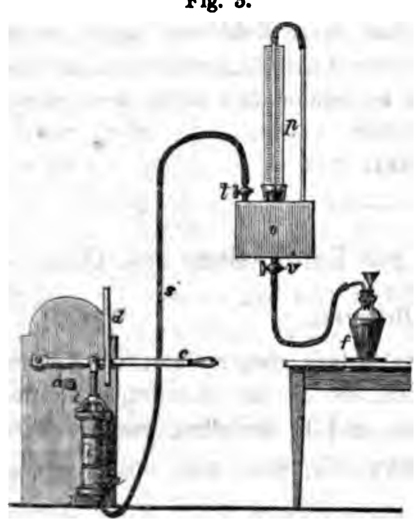
Filtriren mit Hülfe der Luftpumpe.

Von

Ludwig Erkmann.



Fig. 3.



So angenehm eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe ist, so ist sie doch nicht überall anwendbar. Fliessendes Wasser und ein tiefer Brunnen sind namentlich in Privat-Laboratorien selten anzutreffen; so liegt mein Laboratorium zu ebener Erde und ohne jeden Brunnen, eine Wasserluftpumpe ist also nicht gut anzubringen. Um aber die enormen Vortheile, welche die Bunsen'sche Filtrirmethode gewährt, einigermaassen zu geniessen, bediene ich mich schon seit 2 Jahren einer grösseren gewöhnlichen Luftpumpe, deren genauere Construction aus der Zeichnung zu ersehen ist.

a ist eine an die Wand befestigte Diele, an welcher der Stiefel b, aus Gusseisen, befestigt ist. Der Schwengel c geht in einer Führung d. Der Kolben der Luftpumpe hat einen Dorn, der durch eine Oeffnung des Bügels e geht, er bezweckt, dass der Kolben genau in vertikaler Richtung auf- und abgeht. Die Luftpumpe besitzt 2 Ventile, n öffnet sich nach aussen und m nach innen; von dem Ventil m geht ein Bleirohr s mit dem Hahn t nach dem Recipient o. Die Luftpumpe ist also eine sogenannte Ventilluftpumpe und das Spiel derselben somit ohne weitere Auseindersetzung verständlich. An dem Recipienten befindet sich noch das Manometer p; das Rohr rechts ist wieder ein Bleirohr, während das Rohr links ein mit einer Millimeterscala versehenes Glasrohr ist, welches in ein Glas mit Quecksilber taucht. Die Glasröhre hat ungefähr die Länge eines Meters. Der Recipient ist ein aus starkem Weissblech gefertigter Blechkasten; da derselbe aber eingedrückt würde, so ist im Innern desselben ein starker Holzkasten eingesetzt, der selbstverständlich den Hähnen und dem Manometer gegenüber mit Oeffnungen versehen ist. Recipient, Bleiröhren und Manometer sind ebenfalls an der Wand befestigt. An der unteren Seite des Recipienten befindet sich der Hahn v, an dem der Gummischlauch der bekannten Filtrirflasche f befestigt ist. Der Recipient fasst ungefähr 5 Liter Luft und ist der Druck in demselben nach einigen Kolbenstössen auf $^1/_2$ Atmosphäre gefallen. Ist der Recipient so weit leer gepumpt, so kann man recht gut $^1/_2$ Liter filtriren; fällt das Manometer während des Filtrirens, so kann man leicht mit einigen Kolbenstössen nachhelfen. Aus eigner Erfahrung kann ich eine solche Pumpe nur empfehlen, und ist der Anschaffungspreis *) auch höher wie bei einer Wasserluftpumpe, so ist erstere doch unter den obenerwähnten Umständen letzterer vorzuziehen.

Alzey, den 15. December 1871.

Neuer praktischer Apparat zur Entwickelung von Chlor.

Von

Antoni Orlowski.

Feststehende Apparate zur Entwickelung einiger Gase, als Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, die in den chemischen Laboratorien heut zu Tage benutzt werden und in denselben grosse Dienste

*) Ein hiesiger Mechaniker, Herr Ahrens, liefert dieselbe mit Recipient und Manometer für 24 Thlr.

leisten, machen den Mangel eines ähnlichen, die Unbequemlichkeiten der jetzt üblichen Methoden beseitigenden Apparates zur Entwickelung von Chlor um so fühlbarer. Wendet man einen Entwickelungskolben mit Trichterrohr an, so wird bei zu starker Entwickelung die Säure durch das Trichterrohr herausgeworfen, hört die Entwickelung auf, so muss während der Arbeit die verbrauchte Säure ausgegossen und durch neue ersetzt werden, ist die Arbeit beendigt, so kann man die Entwickelung nur durch Auseinandernehmen des Apparates und Abgiessen der Säure unterbrechen, was häufig nicht geschieht und unnöthigen Verbrauch an Braunstein und Salzsäure zur Folge hat. Ausserdem leiden die Stopfen unter der Chloreinwirkung namentlich dann, wenn man die Apparate oft auseinandernimmt. — Auch der von Brugnatelli*) empfohlene Apparat hat dem Bedürfnisse noch nicht genügend entsprochen und ich habe denselben in der That auch noch in keinem Laboratorium in Anwendung gesehen. Ich glaube dagegen, dass der von mir construirte Apparat, den ich mit nicht zu beschreibendem Vortheile bei den Vorlesungen im chemischen Laboratorium des hiesigen Instituts für Land- und Forstwirthschaft schon seit einiger Zeit benutze, allen Anforderungen entsprechen dürfte.

Um seine Brauchbarkeit darzulegen, wird es genügen, wenn ich anführe, dass der Apparat jeden Augenblick zur Entwickelung von einzelnen Gasblasen wie zur Herstellung eines lange andauernden Chlor-Stromes benutzt werden kann, dass seine Anwendung eine grosse Ersparniss an Manganhyperoxyd und Salzsäure mit sich bringt, dass er bei Unterbrechung der Arbeit kein Chlor entweichen lässt, dass man ihn mit einer Hand von einer Stelle an eine andere tragen kann (die Hand wird dabei unter den mittleren Kolben a in Fig. 4 gelegt), und dass man denselben, wenn er einmal zusammengesetzt ist, nicht eher auseinander zu nehmen braucht, als bis alles Manganhyperoxyd verbraucht ist. Diese letztere Eigenschaft gibt ihm den grössten Vortheil vor den gewöhnlichen Apparaten. Erhöht wird seine Brauchbarkeit durch die Ersparniss an Kautschukstopfen, welche zwar unter der Einwirkung des Chlors und der Salzsäure sich runzeln und hart werden, aber in dem Falle doch lange halten, wenn sie selten eingesetzt und herausgenommen werden. Was die Kautschukröhren betrifft, so ist nur das Stückchen schnellerem Verderben ausgesetzt, welches die Waschflasche mit dem Apparate verbindet.

Alle Operationen, so das Zuführen von Säure in den stets mit Chlor gefüllten Apparat, die Einwirkung der Salzsäure auf den Braun-

*) Diese Zeitschrift 6. 389.

stein, das Entfernen der Manganchlorürlösung nach beendigter Arbeit etc. geschieht, ohne dass der Apparat auseinander genommen wird und ohne Entfernung der Stopfen.

Fig. 4.

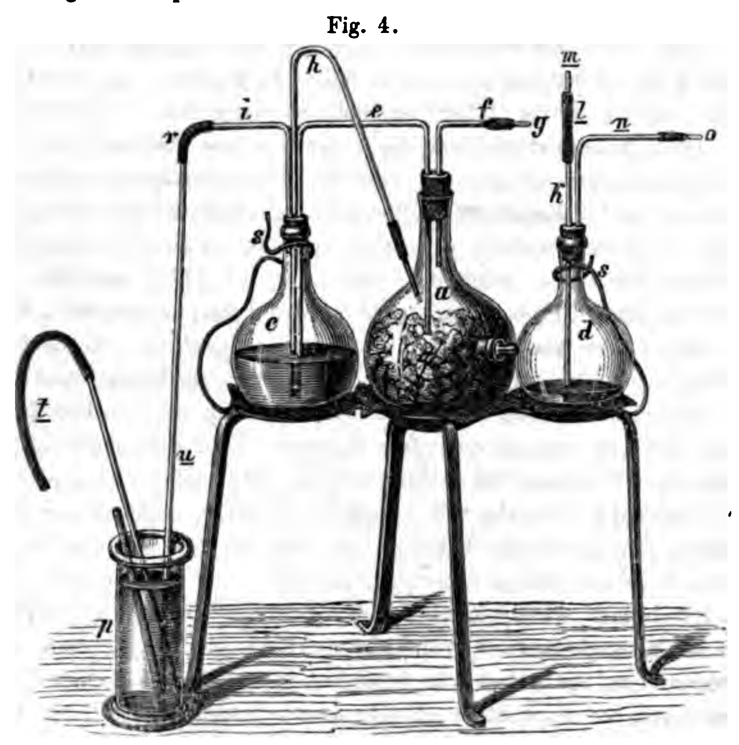


Fig. 4 stellt den Apparat dar. Das die Kolben tragende eiserne Gestell hat in dem von 4 Füssen getragenen Eisenblech 3 kreisförmige Ausschnitte. Von den drei in diesen ruhenden Glaskolben hat der mittlere a mehr als 1 Liter Inhalt, auf der Seite rechts hat er einen Tubulus b. Die auf den seitlichen Ringen stehenden Kolben c und d fassen etwa je $^1/_2$ Liter. c ist das Säure-Reservoir, d die etwas concentrirte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche. Die drei Kolben sind durch Kautschukstopfen geschlossen; der auf c hat drei Bohrungen, die beiden anderen je 2. — Die Kolben a und c sind durch die zwei Mal rechtwinkelig gebogene Glasröhre e mit einander verbunden, deren abwärts gerichtete Enden bis zum Boden der Kolben reichen. Die zweite Bohrung des Kolbens a trägt die Leitungsröhre f, deren Ende durch eine gut aufgeschliffene und mit Glycerin bestrichene gläserne Kapsel g verschlossen

wird. Aus der mittleren Oeffnung im Stopfen des Kolbens c kommt eine heberartige Röhre h. Der längere Schenkel derselben führt in den Kolben c und ist von dessen Boden einige Millimeter entfernt, der kürzere Schenkel befindet sich ausserhalb und endet mit einer kleinen Kautschukröhre. Aus der dritten Bohrung im Stopfen des Kolbens c kommt die Leitungsröhre i, welche durch die kurze Kautschukröhre r mit der geraden Röhre u verbunden ist.

Die dem Kolben a zugewandte Bohrung im Stopfen des Kolbens d trägt die gerade Röhre k, deren oberes Ende mit einer durch einen Glasstöpsel m verschlossenen Kautschukröhre l in Verbindung steht. Letztere muss so lang sein, dass sie ohne scharfe Biegung mit der Röhre f verbunden werden kann. Die aus der zweiten Bohrung im Stopfen des Kolbens d austretende Leitungsröhre n ist durch die mit Glycerin bestrichene, gut aufgeschliffene Glaskapsel o geschlossen. — Anstatt dieser Kapselverschlüsse an den Röhren f und n kann man auch Verschlüsse durch Stückchen Kautschukrohr wählen, in welche kleine Glasstabstücke eingeschoben sind. Ergänzt wird endlich der ganze Apparat durch das Glasgefäss p, die Röhre mit Kautschukschlauch t und ein Glasstäbchen.

Die Füllung des so zusammengesetzten Apparates geschieht auf folgende Weise: die durch die Röhre e verbundenen Kolben c und a neigt man auf die Seite und schüttet durch die Tubulatur des Kolbens a vom Pulver befreite Stückchen Pyrolusit, deren Grösse von der Weite des Tubulus abhängen. Nachdem man die Oeffnung mit einem eingeschliffenen und mit Talg bestrichenen Stöpsel geschlossen hat, stellt man die Kolben a und c auf Drahtnetze in die entsprechenden Ringe des Gestelles.

Wird der Apparat frisch zusammengestellt und enthält er somit noch kein Chlor, so füllt man den Kolben c mit Salzsäure entweder durch den Heber h, indem man den äusseren Schenkel desselben in die Säure taucht und — während f geschlossen ist — bei i bis zur Füllung des Hebers saugt, oder auch ganz einfach durch die Mündung von c nach Entfernung des Stopfens. Durch die Säure werde c etwa zu ein drittel gefüllt. Der so beschickte Apparat kann nun unausgesetzt dienen, bis der Pyrolusit fast verbraucht ist, was bei der zu beschreibenden Weise des Gebrauches nicht so bald stattfindet.

Will man den Apparat in Gang bringen, so nimmt man die Glaskapseln g und o weg und legt sie zweckmässig, um sie nicht zu verlieren, auf die krummen, gehärteten Drähte s s, welche zur Befestigung

der Kolben c und d dienen. Man verbindet sodann den Kolben a mit dem Kolben d durch die Kautschukröhre l und schiebt den Schlauch der Röhre t über das Ende der Röhre n. — Nachdem man die Oeffnungen des Hebers h und der Röhre r mit Glasstäbchen geschlossen, erwärmt man c mit einer Lampe und treibt durch den Druck der sich ausdehnenden Luft Salzsäure durch die Röhre e in der nöthigen Menge in den Kolben a. Kommt der Apparat zum ersten Mal in Betrieb, so treibt man die ganze Menge der Säure aus c nach a. Im Augenblick des Zusammentreffens der erwärmten Salzsäure mit dem Manganhyperoxyd beginnt die Entwickelung des Chlors; mön öffnet jetzt r einen Augenblick, um Luft in den Kolben c eintreten zu lassen, und stellt alsdann den Abschluss wieder her. Nachdem die Säure nach a gelangt ist, stellt man die Lampe unter den Kolben a und erwärmt denselben gelinde oder etwas stärker, je nachdem man die Entwickelung des Chlors langsamer oder rascher wünscht. Soll der Apparat ausser Thätigkeit gesetzt werden, so schliesst man die Röhren f und n mit den Kapseln g und o und die Kautschukröhre l mit dem Glasstäbchen m, dagegen nimmt man den Verschluss bei r weg und verbindet i durch r mit u. Das Glasgefäss, in welches die Röhre u eintaucht, füllt man mit Kalkmilch oder einer Lösung von Pottasche oder Soda. Die Flüssigkeit in a entleert sich nun durch den Druck des sich noch entwickelnden Chlors nach c in Gestalt einer schweren und durch Manganchlorid tief braunen Lösung. Sobald die Entleerung beendigt ist, nimmt man die Lampe unter a weg. In diesem Zustande bleibt der ganz mit Chlor gefüllte Apparat stehen; er ist stets vorbereitet, Chlor in kleiner oder grosser Menge zu liefern.

Ist die Säure erschöpft, so entleert man sie, nachdem sie aus a nach c übergeflossen, durch den Heber h, indem man dessen äusseren Verschluss wegnimmt, die Röhre i durch Zuhalten mit dem Finger schliesst und c erforderlichen Falles erwärmt. Wenn das Ausfliessen der Flüssigkeit beinahe beendet und der Heber h noch mit derselben gefüllt ist, taucht man ihn in ein Gefäss mit frischer Säure, öffnet i und nimmt die Lampe unter c weg. Die Säure nimmt nun den umgekehrten Weg und füllt den Kolben c nach Bedürfniss. — Wenn auf diese Art die verbrauchte Säure durch neue ersetzt worden, öffnet man wieder die Röhren f und n, verbindet sie wie früher beschrieben, verschliesst den Heber h sowie das Ende der Röhre i und erwärmt den Kolben c. Die frische Säure tritt nun wieder nach a und der Apparat befindet sich wie früher in vollem Gange.

Es ergibt sich somit aus dem Mitgetheilten, dass der Apparat allen Anforderungen entspricht, nur ist es nöthig, mit demselben ein wenig bekannt zu sein und einige Aufmerksamkeit auf seine Behandlung zu verwenden, denn er verträgt natürlich keineswegs ein falsches Schliessen oder Oeffnen der betreffenden Röhre.

Institut der Land- und Forstwirthschaft zu Neu-Alexandrien (Puławy) Gouvernement Lublin in Polen, 5. Januar 1872.

Neue Reaction auf Alkalien und vice versa auf Gerbsäure.

Von

Victor Griessmayer.

In einem Proberöhrchen mischt man einen Tropfen Gerbsäurelösung mit 1 CC. einer $^1/_{100}$ normalen Jodlösung. Man schüttelt, die Flüssigkeit verblasst sofort. (Es bildet sich hiebei Gallussäure und Jodwasserstoffsäure.) Die Jodlösung darf nicht concentrirter sein, weil die Flüssigkeit sonst nicht vollständig sich entfärbt; wohl aber darf sie verdünnter sein.

Zu dieser Mischung bringt man nun einen auf das Zehnfache verdünnten Tropfen von Ammon — oder einen CC. von einem Brunnenwasser, das nach dem Verdunsten der Kohlensäure auf neutralem Lacmus eine ganz schwache alkalische Reaction zeigt: es entsteht sofort oder bei leisem Schütteln eine brillant rothe, im auffallenden Lichte ins Carmoisin ziehende Reaction, die sich längere Zeit erhält.

Es ist das eine sehr empfindliche Reaction, die sich vor der gewöhnlichen Gerbsäure- und Gallusreaction auf Zusatz von grösseren Mengen von Alkali nicht nur durch die characteristische Färbung, sondern auch dadurch unterscheidet, dass die Flüssigkeit nicht in der Weise nachdunkelt durch Sauerstoffabsorption, wie es bei Anwendung von concentrirten Alkalien und ohne Jod der Fall ist.

Die Transspiration der Flüsssigkeiten als Hülfsmittel für die Wissenschaft und Technik.

Nachträgliche briefliche Mittheilung von

J. Löwenthal.

Als Nachtrag zu meiner Abhandlung im 10. Band dieser Zeitschr. S. 298 lasse ich hier einige Resultate meiner zahlreichen Versuche folgen,

welche ich mit dem dort beschriebenen Apparate angestellt habe. Sie belehren darüber, wie gross die Unterschiede in der Transspirationszeit bei einander sonst ähnlichen Substanzen sind.

Inhalt des Glasrohres 17 CC., Länge des Druckrohres 9 Cm., Temperatur 26° C.

	Zeit Min.	Sec.
Olivenöl	19	30
Mohnsamenöl	13	52
Baumwollensamenöl	15	30
Olivenöl, andere Sorte	23	3
« Jungfernöl	23	40
« von Nizza	22	16
Sesamöl	23	7
Erdnussöl	26	37
Lavendelöl	8	18

Apparat wie oben, Temperatur 19° C.

	Min.	Sec.
Olivenöl	25	10
Leinöl	16	5
Olëin	14	1.

Inhalt des Glasrohres 57 CC., Druckrohr von 16 Cm., Temperatur 26° C.

	Zeit Min.	Sec.
Wasser	13	14
Bier von Dortmund (angeblich)	25	16
« « Elberfeld	24	2
« « « aus einer anderen Brauerei	24	4.

In Betreff der Biere bemerke ich, dass alle drei Sorten vorzüglich gut waren und ferner, dass mein Rohr zu gross war. Dasselbe muss so eingerichtet sein, dass es mit einem einzigen Pumpenzug vollständig gefüllt wird; ich hatte dazu deren zwei nöthig. Beim ersten Pumpenzug füllte das Bier die Röhre ruhig, wie jede andere Flüssigkeit, beim zweiten aber entstand in dem bereits gefüllten Rohre eine stürmische Gasentwicklung durch entweichende Kohlensäure, dann füllte sich erst das ganze Rohr.

Röhren wie bei der letzten Versuchsreihe, Temperatur 19° C.

	Min.	Sec.
Wasser	18	37
Milch von 5⁰ Baumé	33	15
« « 4,5⁰ Baumé	28	57
Andere von 4,5⁰ Baumé	27	24

Die drei Sorten Milch waren gekocht und durch Leinwand filtrirt.

Inhalt des Glasrohrs 17 CC., Länge des Druckrohrs 16 Cm., Temperatur 21⁰ C.

	Min.	Sec.
Wasser	4	27
Anilinöl Nr. 1	22	19
« Nr. 2	21	21
« Nr. 1 von einer andern Fabrik .	22	47
« Nr. 2 « « « « .	20	3

Zur Prüfung des Indigo's.

Briefliche Mittheilung von

Demselben.

Sämmtliche Indigoprüfungen, welche auf Oxydation der schwefelsauren Indigolösung beruhen, befriedigen mich nicht, indem es mir bis heute nicht gelang, das Indigoblau von den andern im Indigo enthaltenen, vielleicht eben so leicht oxydirbaren Körpern zu trennen. — Ich beschränke mich daher gegenwärtig auf die Aschenbestimmung des Indigo's und halte dafür, dass sie sicherere Anhaltspunkte gibt, als die Oxydationsbestimmungen. — Es sind mir Indigosorten mit 29 Proc. Aschengehalt vorgekommen, während ich gegenwärtig einen sich als vorzüglich erweisenden Indigo verarbeite, der nur 4,5 Proc. Asche liefert.

Zur Bestimmung des Ammoniak's in Substanzen, welche stickstoffhaltige organische Stoffe und Phosphate enthalten.

Mittheilung der Redaction.

Während die Abhandlung von M. Märcker »über die Anwendbarkeit der Ammoniak-Bestimmungsmethode mit gebrannter Magnesia bei

Gegenwart von löslichen Phosphaten« (diese Zeitschr. 10, S. 277) im Drucke war, erhielt die Redaction eine Zuschrift des Herrn Victor Griessmayer, Chemiker in München, die im Wesentlichen mit der Märcker'schen Abhandlung übereinstimmte. Sie wurde daher mit Zustimmung des Verfassers zurückgelegt. Abweichend von Märcker ist nur die Bemerkung Griessmayer's, dass die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia schon für sich allein und ohne allen Zusatz von gebrannter Magnesia beim Sieden mit Wasser Ammoniak entbindet.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Beitrag zur Analyse der Getreidesorten und deren Mehle.

Von

Dr. Wilhelm Pillitz,

Assistent an der agricultur-chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden.

Die Arbeiten, die bis jetzt über die Analyse der Getreidesorten und deren Mehle geliefert wurden, haben den Gegenstand noch keineswegs erschöpft; ein weites Feld der Forschung ist dem Chemiker in dieser Richtung noch geboten.

Schon die Bestandtheile der Getreidearten betreffend, sind die Chemiker noch im Zweifel, ob Zucker in denselben enthalten sei, so Mulder, Mitscherlich, Horsford, ja die beiden zuletzt Genannten bestreiten selbst die Anwesenheit des Dextrins.

Aeltere Chemiker hingegen wie Vauquelin, Payen etc. führen Zucker in ihren Getreideanalysen in gar nicht unbeträchtlichen Mengen an. Zudem sind die Trennungen der einzelnen Bestandtheile von einander, wie die der Stärke vom Dextrin, dieser beiden von der Cellulose und der letzteren von den inkrustirenden und stickstoffhaltigen Körpern, durchaus nicht so scharf, so exact, dass die Resultate ein genaues quantitatives Maass für die Mengenverhältnisse ausdrücken. Die Principien, nach denen die Bestimmungen früher ausgeführt wurden und theilweise noch werden, sind mannigfach. So gibt Bolley in seinem «Handbuch der chemisch

technischen Untersuchungen» pag. 415 folgenden Weg zur Bestimmung der Stärke an:

Eine gewogene Mehlmenge wird nach vorherigem Auswaschen mit Wasser und Extraction mit Aether, vom Filter getrennt, sodann mit Wasser und «einigen» Procenten Schwefelsäure so lange gekocht, bis mit Jod keine Bläuung mehr eintritt. Man verdünnt die Lösung, stumpft mit kohlensaurem Baryt ab, filtrirt, wäscht mit Wasser nach, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein und trocknet den so erhaltenen Krümelzucker bis zur Gewichtsconstanz.

16 Theile Stärkemehl entsprechen 18 Theile Krümelzucker.

Es kann übrigens die Bestimmung des Stärkemehls aus der Differenz der ursprünglich genommenen Mehlmenge und der darin gefundenen Bestandtheile ausgeführt werden.

Behufs einer Bestimmung der Zellstoffe wird eine gewogene Mehlmenge mit englischer Schwefelsäure übergossen, die mit etwas mehr als ihrem gleichem Gewichte Wasser verdünnt ist. Man lässt 24 Stunden stehen, erwärmt sodann im Wasserbade bis die saure Flüssigkeit durch Wasserzusatz sich nicht mehr trübt, verdünnt mit Wasser, filtrirt, wäscht die Zellstoffe auf dem Filter mit warmem Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt.

Poggiale*) theilt mit, dass bei einer successiven Behandlung der Vegetabilien mit Säuren und Alkalien, behufs der Bestimmung der Holzfaser, stets ein Verlust an derselben entsteht und zwar nachweislich aus dem Grunde, weil ein Theil der Cellulose in Glucose verwandelt wird. Er schlägt deshalb vor, die Cellulose mittelst Diastase darzustellen. Behandelt man eine so erhaltene Cellulose mit 10 Theilen Wasser nnd 1 Theil rauchender Salzsäure, so geben 100 Theile Faser 19 bis 20 Theile Glucose.

Man entfernt übrigens, ohne dass die Cellulose wesentlich angegriffen wird, das Dextrin und die Stärke, indem man z. B. 10 Grm. Weizen mit einer Mischung von 300 Grm. Wasser und 6 Grm. rauchender Salzsäure kocht. Man wäscht den Rückstand bis man beim Befeuchten mit Jod keine Stärke mehr darin entdeckt. Die abgelaufene Flüssigkeit kocht man mit Schwefelsäure, um die darin enthaltene Stärke und das Dextrin in Glucose überzuführen und bestimmt diese mit Kupferoxydkali. Ferner bestimmt man den Stickstoff nach Peligot's Verfahren, — zieht das Fett mit Aether aus und bestimmt Wasser und Aschengehalt nach

*) Chem. Centralblatt 1859, p. 844. — Compt. rend. t. XLIX, p. 128—130.

den gewöhnlichen Methoden. Die Differenz gibt die Holzfaser. Nach diesem Verfahren erhielt Poggiale im ägyptischen Béheri-Weizen folgende Resultate:

Wasser	12,175
Stärke + Dextrin	65,440
Albumin	10,335
Fett	2,300
Asche	1,895
Holzfaser	7,855

Krocker*) bestimmt das Stärkemehl aus der Menge Kohlensäure, welche das, in gewogener Quantität der Substanz enthaltene Amylum entwickelt, wenn es in Zucker übergeführt, in einem gewogenen Apparate mit Hefe versetzt, der Gährung überlassen wird. Der Verf. glaubt, indem er die Anwesenheit von Zucker und Dextrin in dem Mehle bestreitet, keinen Fehler zu begehen, wenn er die ganze Menge Kohlensäure, welche aus Getreidefrüchten und deren Mehlsorten, nach der Ueberführung in Zucker, durch Hefe entwickelt wird, allein dem Stärkemehlgehalte zuschreibt. Es wird die Stärke durch Kochen mit verdünnter Säure in Zucker übergeführt und im Fresenius-Will'schen Kölbchenpaare die entwickelte Kohlensäure bestimmt. 4 Aequivalente Kohlensäure entsprechen einem Aequivalente Stärke = $C_{12} H_{10} O_{10}$. Nach dieser Methode erhielt Krocker bei der Analyse verschiedener Sorten der einzelnen Getreide folgende Schwankungen im Stärkemehlgehalte. (Auf wasserfreie Substanz bezogen.)

Weizen	52—67	Proc.
Roggen	44—61	«
Hafer	36—40	«
Gerste	38—64	« etc.

Horsford**) «Ueber den Werth der Nahrungsmittel» verbrennt die zu untersuchende Mehlsorte mit Kupferoxyd, leitet gegen Ende der Operation Sauerstoff über die Substanz, entwickelt aus einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Kupferoxyd, und führt ferner wörtlich an: Um die Resultate der Analyse in 100 Theilen Mehl auszudrücken, wurde der Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel aus dem gefundenen Stickstoffe berechnet (indem die von Mulder aufgestellte Formel für das

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, p. 213.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 58, p. 170.

geronnene Eiweiss zu Grunde gelegt wurde). Diese Menge Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, von den Gesammtmengen abgezogen, gibt die auf Stärke, Zucker, Gummi etc. kommenden Antheile der Elemente.

Die Holzfaser bestimmte der Verf. auf folgende Weise. Die betreffende Substanz wurde längere Zeit mit verdünnter Salzsäure behandelt, von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit entfernt und von Neuem auf dieselbe Weise behandelt. Um noch Fett etc. zu entfernen, wurde ebenso verdünnte Kalilauge angewendet. Nach 2 Monaten dieser Behandlung wurde die Holzfaser gewaschen, getrocknet und gewogen. Beispielsweise möge die Form in der die Analyse angeführt wird, wiedergegeben werden.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	N — 3,00 C — 10,53 H — 1,31 O — 4,08 S — 0,23	= 19,15
Stickstofffreie Bestandtheile.	C — 35,23 H — 5,39 O — 39,15	= 79,77
	Asche	. 0,70
	Summe	. 99,72.

Dragendorff*) hat einen Weg der Stärkebestimmung in Anwendung gebracht, der auf der Unlöslichkeit des Stärkemehls in weingeistiger Kalilauge und seiner Ueberführbarkeit in löslichen Zucker, durch Malzauszug oder durch Erhitzen mit verdünnter Säure, beruht. Man erhitzt 2—3 Grm. der gepulverten und bei 100 ° getrockneten Substanz mit 25—30 Grm. einer 5 procentigen Lösung von Kalihydrat in absolutem Weingeist, in zugeschmolzenem Rohre 18—30 Stunden bei 110 ° C., filtrirt dann noch heiss durch ein mit Salzsäure extrahirtes, bei 100 ° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht den Filterrückstand erst mit heissem absolutem Alkohol, dann mit kaltem gewöhnlichem Weingeist, zuletzt mit Wasser, trocknet endlich zuerst bei 50 ° C. dann bei 100 ° C. und wägt. Der gefundene Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte der Substanz an Eisweissstoffen, Fett, Zucker und einem Theile der Salze. Man erhitzt nun den Rückstand sammt dem zerschnittenen Filtrum mit

---

*) Chem. Centralblatt 1862, p. 523. — A. u. Th. Husemann, Die Pflanzenstoffe etc. S. 583.

5 procentiger Salzsäure bis eine Probe mit Jod sich nicht mehr bläut, bringt ihn dann wieder auf ein gewogenes Filter, wäscht, trocknet und wägt. Der jetzt ermittelte Gewichtsverlust (die Differenz der Wägung 1 und 2) entspricht nach Dragendorff ziemlich genau dem Stärkemehlgehalt; nur die Anwesenheit von Mineralsubstanzen, welche unlöslich in Kali, Weingeist und Wasser, aber löslich in Salzsäure sind, könnten einen kleinen Fehler bedingen. Um diesen zu vermeiden, kann man die Umwandlung der Stärke in Zucker statt mit verdünnten Säuren durch Digestion mit Malzauszug bei 56 ° C. bewirken. Zur Controle kann endlich noch der gebildete Zucker mit alkalischer Kupferlösung bestimmt werden.

A. Polson*) theilt eine Reihe von Analysen über Weizen, Mais, Reis, Gerste und Bohnen mit, ohne das Verfahren anzugeben, nach welchem die Untersuchungen ausgeführt wurden. Auffallend hohe Zahlen ergeben seine Zellstoffbestimmungen, so z. B.:

Weizen . .	8,3	Proc.
Mais bis .	20	«
Hirse . .	25,4	« etc.

Millon**) gibt eine Reihe von Weizenanalysen mit 1,7—2 Proc. Holzfaser.

Klencke in seinem Werke «Verfälschung der Nahrungsmittel und Getränke» pag. 143, führt Payen's Weizenanalysen an mit 4,48 Proc. Zucker.

Fehling und Faiszt***), «über die Zusammensetzung einiger Getreidearten» bestimmen deren Wassergehalt durch Trocknen bei 100° C., den Stickstoff durch Verbrennen mit Natronkalk und die Holzsubstanz durch abwechselndes, zweimaliges Ausziehen von ungefähr 50 Grm. Körner mit verdünnter Säure (1 Theil Salzsäure auf 20 Theile Wasser) und verdünnter Kalilauge von 1,10 spec. Gewicht. Der Gehalt an Stärke und Fett wurde nicht direct bestimmt, sondern ergab sich aus der Differenz.

Fresenius†) gibt eine sehr schätzenswerthe Zusammenstellung von namentlich für landwirthschaftliche Berechnungen wichtigen Daten, indem

*) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 66, p. 321.
**) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 61, p. 340.
***) Chem. pharm. Centralblatt. 1852, p. 620.
†) In seinem Lehrbuche für Landwirthe und Forstmänner.

er ausser der Analyse der Getreidearten und anderer Culturpflanzen noch folgende Punkte berührt:

1) Das Verhältniss der einzelnen Pflanzentheile zu einander z. B. Korn und Stroh.
2) Sämmtliche Bestandtheile der einzelnen Pflanzentheile.
3) Die Bestandtheile der Aschen der einzelnen Pflanzentheile.
4) Die Quantität Salze, welche dem Boden durch eine Ernte der verschiedenen Pflanzen entzogen wird u. s. w.

Die mitgetheilten Analysen sind den Abhandlungen und Schriften von Horsford, Krocker, Boussingault etc. entnommen.

Berzelius *) theilt Einhof's Untersuchungen über die Gerste mit. Derselbe fand 11,2 Wasser, 18,75 Kleie oder Hülse und 70,05 Mehl d. i. Stärke plus Pflanzenleim. Die Stärke wurde durch Kneten einer gewogenen Mehlmenge in einem leinenen Sack bei Wasserzufluss und durch Absitzenlassen und Trocknen bestimmt. In dem Sacke blieb Pflanzenfaser, verunreinigt durch Pflanzenleim und Stärke zurück. Aus dem abfiltrirten Wasser wurde durch Kochen 1,25 coagulirtes Eiweiss und durch weiteres Eindampfen ein Extract erhalten, aus dem Alkohol 3,52 Pflanzenleim und 5,21 Zucker auflöste, die durch Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Alkohols getrennt wurden, indem der Pflanzenleim ungelöst, und der Zucker, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte, in der Flüssigkeit blieb.

J. Dumas **) schlägt behufs einer Reinigung der Zellstoffe verschiedener Pflanzentheile, ein Behandeln derselben mit Kali, Chlor, Essigsäure und nachheriges Auswaschen vor. Die fein vertheilte Substanz wird zuerst mit kaltem und warmem Wasser gewaschen, und sodann bei 80—100° C. mit einer Auflösung von $^1/_{10}$ Aetznatron oder Kali 2 Stunden lang in Berührung gelassen, man lässt darauf die Flüssigkeit abtropfen und presst mehrere mal aus. Nun setzt man die Zellstoffe in Wasser einem Chlorstrome aus und wäscht wieder. Nachher werden sie in der Wärme mit einer Auflösung von $^1/_{50}$ Kali behandelt, mit reinem Wasser und Essigsäure gewaschen, mit kochendem Wasser, Aether und Alkohol erschöpft und endlich in luftleerem Raume bei 100° getrocknet.

*) In seinem Lehrbuche der Chemie. 3. Aufl. Bd. 7, p. 551.
**) In seinem Handb. d. angewandten Chemie, übers. v. Buchner, Bd. 6, p. 15.

Die angeführten Methoden der Stärke- und Zellstoff-Bestimmung dürften grösstentheils kaum mehr zur Ausübung gelangen, da sie, speciell die Zellstoff-Bestimmungen, durch die Verfahren von Oudemans und von Fr. Schulze bereits verdrängt sind.

Die Oudemans'sche Methode*) besteht in folgendem: Eine gewogene Menge gemahlenen Getreides wird bei 70 ⁰ C. zwei Stunden lang mit einem kalt bereiteten Malzauszuge digerirt. Hiebei geht alle Stärke in Lösung, der Rückstand wird der Reihe nach mit verdünnter Kalilauge, warmem Wasser, Aether, Alkohol und Wasser behandelt, zuletzt bei 120 ⁰ C. getrocknet und gewogen.

Wolff*) kocht mit verdünnter Kalilauge von 1,25 Proc. Gehalt und mit verdünnter Essigsäure.

Ich habe diese Verfahren der Cellulose-Bestimmung mehrfach wiederholt und stets gefunden, dass die so erhaltene Cellulose allerdings sehr schön weiss ist, ferner dass durch die Diastase die Stärke auf eine ganz elegante Art total weggeschafft wird, jedoch ist die Cellulose nie frei von ganz beträchtlichen Mengen Stickstoff, ja selbst, nachdem nach Wolff's Vorschrift mit Kalilauge und Essigsäure gekocht wurde, konnte der Stickstoff nicht entfernt werden und man sah zwischen der, in der Waschflüssigkeit suspendirten Cellulose, ganz deutlich Flocken schwimmen, die sich durch eine grössere Weisse auszeichneten und nichts anderes als coagulirtes, schwerlösliches Eiweiss waren. Hievon abgesehen ist auch die Ausführung der Methode mit Schwierigkeiten verbunden. Zuvörderst ist das Filtriren der kalischen Waschwasser ziemlich schwierig, durch gewöhnliches Filtrirpapier fast unmöglich. Wenn man sich des sogenannten Kaffeepapiers, eines porösen filzigen Filters, bedient, geht die Filtration noch ziemlich gut von Statten. Das Papier wird jedoch durch den Einfluss des Alkalis bedeutend gelockert, so zwar, dass beim Abspülen der Cellulose vom Filter unvermeidlich Papierfasern mitgenommen werden. Das Decantiren der Waschwasser kann auch nicht ohne gewisse Verluste ausgeführt werden. Endlich wird die Cellulose von den angewandten Agentien angegriffen.

Von einer Baumwolle, die durch Behandeln mit Kalilauge, Essigsäure, warmem Wasser, Alkohol und Aether auf das sorgfältigste gereinigt war, wurden 0,3351 Grm. derselben nach Wolff's Vorschrift behan-

---

*) Mulder's Chemie des Bieres, p. 18.

**) Wolff's Anleitungen, p. 148.

delt; nach der Digestion ergaben sich bloss 0,3199 Grm., somit ein Verlust von 4,54 Proc. Der Rückstand abermals der Digestion ausgesetzt ergab 0,3111 Grm., somit einen abermaligen Verlust von 2,6 Proc.

Das von Fr. Schulze angewandte und von Henneberg modificirte Verfahren der Cellulose-Bestimmung*) ist ursprünglich für die Bestimmung der Cellulose in Heu, Stroh und Kotharten in Anwendung gekommen und besteht in folgendem:

Der von der successiven Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether restirende Theil wird getrocknet, sodann in folgender Weise der Einwirkung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali unterworfen: Es wird ein Theil der betreffenden Trockensubstanz 12—14 Tage lang bei höchstens 15 ° C. mit 0,8 Theilen chlorsaurem Kali und 12 Theilen verdünnter Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. in zugestöpseltem Glase macerirt. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit etwas Wasser, filtrirt und wäscht zuerst mit heissem, dann mit kaltem Wasser. Nach Beendigung des Auswaschens spült man den Inhalt des Filters in ein Becherglas und digerirt $^3/_4$ Stunden bei ungefähr 60 ° C. mit Ammonflüssigkeit (1 Thl. käufliches Ammon auf 50 Thl. Wasser), sammelt auf einem gewogenen Filter, wäscht mit derselben kalten Ammonflüssigkeit nach, bis das Filtrat ganz farblos abläuft und wäscht schliesslich mit kaltem und heissem Wasser, Alkohol und Aether völlig aus. Die so erhaltene Cellulose ist ein fast schneeweisses Product, dem feinsten Papiermaché ähnlich, das blos ganz geringe Spuren von Stickstoff enthält. Die angewandten Agentien greifen leider auch in diesem Falle, wenn auch in geringerem Maasse als bei Oudemans, die Cellulose an.

0,465 Grm. der gereinigten Baumwolle, der obigen Maceration und Waschung unterworfen, ergaben 0,4483 Grm., somit einen Verlust von 3,6 Proc. Cellulose.

Schliesslich das Princip meiner Bestimmungen. Wenn man Stärke oder fein gemahlenes Getreide mit äusserst schwach angesäuertem Wasser, einer höheren Temperatur und einem erhöhten Drucke aussetzt, so geht alle Stärke in Zucker über und es restiren die Zellstoffe und Hülsen, die bei der Procedur blos in einem ganz geringen Maasse angegriffen werden.

0,3123 der gereinigten Baumwolle, im zugeschmolzenen Rohre mit ca. 40 CC. saurem Wasser (3 CC. verdünnte Schwefelsäure von

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 8, p. 497. — Wolff's Anleit., p. 149.

1,160 spec. Gewicht zu 1000 CC. mit Wasser verdünnt) 7 Stunden lang bei 140—145 ° C. im Paraffinbade digerirt, ergaben nach der Digestion 0,3110 Grm. Baumwolle, also eine Abnahme von 0,0013 Grm. = 0,4 Proc. Diese Menge Baumwolle war somit in Zucker umgesetzt worden. Das Filtrat reducirte die Fehling'sche Lösung erst nach längerem Kochen und blos spurenweise.

Die Umwandlung der Stärke in Zucker kann nur dann eine totale und vollständige sein, wenn bestimmte Verhältnisse zwischen der genommenen Substanzmenge, dem sauren Wasser, der Temperatur und der Länge der Digestion eingehalten werden, da sonst zur Bildung intermediärer Produkte, wie lösliche Stärke, Dextrin, — bei Erhöhung der Temperatur und des Säurezusatzes hingegen, zur Caramel-Bildung Anlass gegeben wird. Als die vortheilhaftesten Verhältnisse stellten sich Folgende heraus:

1—1,3 Grm. Stärke werden mit ca. 40—50 CC. saurem Wasser (3 CC. verdünnte Schwefelsäure von 1,160 spec. Gewicht mit destillirtem Wasser auf 1 Litre erhöht) im zugeschmolzenen Rohre 8 Stunden lang bei 140—145 ° C. digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit werden die Röhren erkalten gelassen, geöffnet, deren Inhalt auf 250 CC. gebracht und mit der Fehling'schen Lösung titrirt.

Versuchsreihe.

Angewandte Stärkemenge.	Zu 10 CC. Fehling, 0,045 Grm. Stärkemehl entsprechend, wurden verbraucht.	Gefundene Stärkemenge.	Differenz.
1,252 Grm.	9,0 CC. Zuckerlösung	1,250 Grm.	— 0,002 Grm.
1,001 „	11,2 „ „	1,004 „	+ 0,003 „
1,238 „	9,2 „ „	1,222 „	— 0,016 „
1,232 „	9,1 „ „	1,236 „	+ 0,004 „

Solche Differenzen liegen bereits in den Grenzen der Beobachtung und sprechen für eine vollständige Inversion.

Die in den vorliegenden Analysen der Getreide und ihrer Mehle angegebenen Bestandtheile sind: Stärke, Albuminate, Asche, Zellstoffe, Dextrin und Fett. Mulder, Horsford u. a. bestreiten die Anwesenheit des Zuckers. Dem gegenüber steht die Thatsache, dass wenn man ein Mehl, sei es Roggen oder Weizen, blos einige Minuten mit Wasser schüttelt, sodann filtrirt, in dem wasserhellen Filtrate die Reduction der

Fehling'schen Kupferlösung, sowie der Knapp'schen*) alkalischen Cyanquecksilberlösung direct nachgewiesen werden kann. Concentrirt man das neutral reagirende Filtrat des Mehles und filtrirt von den ausgeschiedenen Eiweissflocken ab, so tritt nach einiger Zeit schon in der Kälte die Reduction der Fehling'schen Lösung mit dieser concentrirteren Flüssigkeit ein. Ich nahm daher keinen Anstand diesen Körper zu bestimmen und als Zucker in meinen Analysen anzuführen.

Es drängt sich nun die Frage auf, welche Veränderung erleiden wohl, ausser der Stärke, die übrigen Bestandtheile des Mehles, bei der Behandlung mit saurem Wasser in zugeschmolzenen Röhren?

Wenn Eiweiss frisch gefällt, coagulirt, oder der Auswaschungsrückstand des Mehles (Kleber) der genannten Behandlungsweise ausgesetzt wird, so geht ein grosser Theil derselben in Lösung, denn von dem ungelöst Gebliebenen abfiltrirt, erzeugt verdünnte Salpetersäure in dem vollkommen klaren Filtrate eine Fällung, die im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Ebenso gibt eine Sublimatlösung weisse voluminöse Niederschläge. Durch Kochen coagulirt das gelöste Eiweiss nicht.

Dextrin geht bei der Behandlungsweise in Zucker über, ebenso ein ganz geringer Theil der Cellulose. Mulder warnt deshalb vor der Behandlung der Getreidearten mit Säuren, behufs der Zellstoff-Bestimmung.

Aus dem bisher Gesagten erhellt, dass durch die Umwandlung des Dextrins und der Cellulose in Zucker und durch die im Getreide vorhandene Zuckermenge, die Stärkebestimmungen stets zu hoch ausfallen müssen, wenn den Fehlerquellen nicht Rechnung getragen wird. Dextrin und Zucker werden am einfachsten durch die wässerige Extraction aus dem Getreide entfernt, bevor dasselbe behufs der Stärkebestimmung in Röhren eingeschlossen wird.

In Folgendem theile ich den Gang meiner Analyse mit. Es wurde in den Getreiden bestimmt:

I. Die Feuchtigkeit. Durch Trocknen von 4—5 Grm. des Getreidemehles bei 100⁰ bis zum constanten Gewichte.

II. Die Albuminate. In 1—2 Grm. Mehl nach der Pelouze-schen Modification des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens. Aus der gefundenen Menge Stickstoff wurden die Albuminate, aus dem Verhältnisse 15,5 Stickstoff in 100 Albumin, berechnet.

III. Das Fett wurde mittelst Aethers, in dem von Dr. P. Wagner**)

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLIV, p. 253.

**) Zeitschrift f. analyt. Chemie. Bd. 9, p. 354.

vorgeschlagenen bequemen Verdrängungsapparate, aus 4—5 Grm. Mehl extrahirt, die ätherische Lösung abdestillirt und das restirende Fett bei 100° C. getrocknet und gewogen.

IV. Die Asche. Durch Einäscherung von 4—5 Grm. Mehl in einem gewogenen Platintiegel, bei möglichst niedriger Temperatur.

V. Die Stärke. Wie bereits erwähnt, würde durch eine Ueberführung der Stärke in Zucker im ursprünglichen Mehle, in Folge der Anwesenheit von Dextrin und Zucker in demselben, zu fehlerhaften Resultaten Anlass gegeben, wenn diese nicht vorerst entfernt würden. Zu diesem Behufe werden 8—10 Grm. des zu Mehl verwandelten Getreides mit Wasser extrahirt. Es kömmt hiebei darauf an, in möglichst kurzer Zeit eine vollständige Extraction zu erzielen, da die wässerige Lösung sich durchaus nicht hält und schon nach 24 Stunden sich zu trüben beginnt. Das Filtriren durch Kaffeepapier, Leinwand, Flanell mit dem Bunsen'schen Platinconuse, führte zu unbefriedigenden Resultaten. Am besten bewährte sich in diesem Falle die Anwendung der Real'schen Presse, bestehend aus einem cylindrischen Gefässe von ca. 500 CC. Capacität; dicht am bauchigen Boden befindet sich ein Siebboden, der mit einer Scheibe Flanell, Filtrirpapier etc. bedeckt wird. Nachdem die genommene Mehlquantität mit Wasser gehörig durchschüttelt ist, wird dieselbe in das Gefäss gegossen, da einige Zeit absitzen gelassen, sodann ein luftdicht schliessender Deckel, in dessen Mitte ein Steigrohr von ca. 7$^{1}/_{2}$ Fuss Länge sich erhebt, fest aufgeschraubt. Nun füllt man das Steigrohr, aus einem hiemit in Verbindung bringbaren Reservoire, mit destillirtem Wasser und regulirt den Gang der Extraction an dem, am bauchigen Boden des Gefässes angebrachten Hahne. Bei meinen Versuchen wurde von der angewandten Mehlmenge 1 Litre Flüssigkeit in einer Zeit von 14 Stunden abgepresst, so dass die letzt' abfliessenden Tropfen auf dem Platinbleche eingedampft, kaum sichtbare Spuren eines Rückstandes hinterliessen. Beim Auseinandernehmen des Apparates, nach beendeter Extraction, sitzt nun das Mehl als ein compacter, zusammengepresster Kuchen am Siebboden, der von der darüber stehenden klaren Flüssigkeit mit Leichtigkeit durch Decantation zu trennen ist. Der so gewonnene Mehlkuchen wird auf eine Glasplatte gebracht und behufs einer schnellen Trocknung unter die Glocke einer Luftpumpe, neben Schwefelsäure gesetzt. Nach 12 Stunden, wenn man von Zeit zu Zeit die Glocke leerpumpt, ist der Mehlkuchen getrocknet, der jetzt aufs Feinste und Gleichförmigste gerieben, schliesslich 5—6 Stunden lang bei

100° getrocknet wird. Ein rascheres Trocknen des nassen Mehles, bei höherer Temperatur, kann wegen eintretender Verkleisterung nicht stattfinden und einem Trocknen an der Luft stellt sich die Gährung und das Sauerwerden des Teiges entgegen. Von dem bei 100° getrockneten, feinst zerriebenen Mehle wird ein richtiges Mittel von 1,0—1,2 Grm. abgewogen und mit 40 CC. saurem Wasser (3—3,5 CC. verdünnte Schwefelsäure von 1,160 spec. Gew. auf 1000 CC. Wasser) in zugeschmolzenem Rohre bei 140—145° C. 8 Stunden lang im Paraffinbade digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit lässt man erkalten, öffnet die Röhre, bringt deren Inhalt auf 250 CC., filtrirt nun die in der Flüssigkeit suspendirte Cellulose auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter und titrirt das Filtrat mit der bekannten Fehling'schen Lösung.

Nachdem die zur Stärke-Bestimmung verwendete Substanz bereits von den wasserlöslichen Theilen befreit und bei 100° getrocknet war, leuchtet es ein, dass bei der Berechnung des Stärkemehlgehaltes auf ursprüngliche Substanz, die Feuchtigkeit und der gesammte wässerige Extract vorerst zu der genommenen extrahirten Mehlmenge — nach Berechnung vom Theil auf's Ganze — addirt werden müssen. Ferner entsprechen selbstverständlich 0,045 Grm. Stärke 10 CC. Fehling'scher Lösung.

VI. Das Dextrin. Gleichzeitig mit der Röhre für die Stärkebestimmung wird ein zweites Rohr, mit ebenfalls 1,0—1,2 Grm. von dem ursprünglichen, nicht extrahirten Mehle, in's Paraffinbad gesetzt und hiemit genau so verfahren wie in V. Das hiebei erzielte Resultat gibt an die Menge Stärke plus Dextrin plus Zucker. Hievon die in V. bestimmte Stärkemenge abgezogen, gibt Dextrin plus Zucker und hievon endlich die im wässerigen Extracte bestimmte Zuckermenge subtrahirt, lässt die Menge des Dextrins restiren.

VII. Die Zellstoffe. Die in V. und VI. erhaltenen, auf gewogenen Filtern gesammelten Zellstoffe und Hülsen werden vorerst mit Wasser gründlich ausgewaschen, hernach mit Alkohol, so lange das Abfliessende noch trübe und gefärbt erscheint, schliesslich mit Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und in verschlossenem Röhrchen gewogen. Beide Cellulosemengen, die in V. und VI. erhaltenen, erstere nach Umrechnung auf ursprüngliche Substanz, gaben gute Uebereinstimmung.

Die so erhaltene Cellulose ist zwar keineswegs so schön weiss wie die Schulze'sche oder Oudemans'sche, sie reagirt jedoch blos schwach auf Stickstoff.

Für die Richtigkeit dieser Cellulose-Bestimmung möge Folgendes zeugen.

In einem Weizen wurde die Cellulose nach Oudemans bestimmt:

15,864 Grm. Mehl gaben 0,925 Grm. Cellulose d. i. 5,8 Proc.
3,4715 « « « 0,226 « « « « 6,5 «

Im Mittel 6,15 Proc.

Bessere Uebereinstimmung konnte nicht erzielt werden, was durch die Anwesenheit variirender und beträchtlicher Mengen von stickstoffhaltiger Substanz leicht erklärlich ist.

In demselben Weizen wurde die Cellulose nach meiner Methode bestimmt:

2,1265 Grm. Mehl gaben 0,0668 Grm. Celluluse d. i. 3,14 Proc.
2,1221 « « « 0,0656 « « « « 3,09 «

Im Mittel 3,115 Proc.

Als nun die Oudemans'sche Cellulose der Schulze'schen Maceration und Waschung ausgesetzt wurde, ergab sich: 0,6179 Grm. der Cellulose mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure behandelt gaben 0,2778 Grm. vollkommen stickstofffreie, schneeweisse Cellulose, also eine Ausbeute von 44,95 Proc. Berechnet man diese auf die oben gefundenen 6,15 Proc. Oudemans'sche Cellulose, so ergeben sich . 2,764 Proc.
Nach meiner Methode . . . . 3,115 «

Differenz . 0,351 Proc.

Die Abnahme der Cellulose bei der Behandlung in zugeschmolzener Röhre ist blos eine ganz geringe, sie beträgt, wie bereits mitgetheilt, 0,4 Proc. der Gesammtcellulose. Nachdem die Oudemans'sche und Schulze'sche Methode die Zellstoffe in grösserem Maasse angreifen, anderseits hingegen der Aschengehalt meiner Cellulose ein grösserer ist, erklärt sich leicht obige Differenz. Ich habe es leider versäumt, die Asche obiger Cellulose zu bestimmen, erachte es aber als eine unumgängliche Nothwendigkeit, dieselbe besonders bei hülsenreichen Getreiden vorzunehmen, da die Aschenmengen gar nicht so unbedeutend sind.

So enthält die nach meiner Methode erhaltene Cellulose von

Weizen	2,77 Proc. Asche	Hafer	8,1 Proc. Asche
Roggen	8,90 « «	Mais	6,80 « «
Gerste	6,88 « «	Reis	11,2 « «

Die in den später angeführten Analysen bestimmten Zellstoffe sind alle nach Abzug des Aschengehaltes notirt.

Untersuchung des wässerigen Extractes. Erwärmt man eine Probe des Auszuges einige Zeit auf dem Wasserbade, so zeigt dieselbe bald eine Trübung, veranlasst durch die Ausscheidung eines in Lösung gewesenen Eiweisskörpers. Vollständiger und deutlicher zeigt sich das Coagulum, wenn eine Säure z. B. Essigsäure zugesetzt wird. Filtrirt man nun und dampft das vollkommen klare Filtrat ein, so scheiden sich abermals Flocken ab, die, näher untersucht, auf Stickstoff reagiren und ebenfalls ein Eiweisskörper zu sein scheinen. Filtrirt man abermals, dampft das Filtrat ziemlich stark ein und versetzt es mit dem gleichen Volumen Alkohol, so fällt Dextrin aus, das, auf seine Reinheit geprüft, einen beträchtlichen Gehalt an Stickstoff ergab, verursacht durch das Mitfallen eines höchst wahrscheinlich leimartigen Körpers. Das Filtrat des Dextrins endlich reducirt die Fehling'sche Lösung lebhaft, und zwar bei einiger Concentration schon in der Kälte nach einiger Zeit. Hieraus geht zur Genüge hervor, dass eine Trennung des Dextrins von den Eiweisskörpern, sowie eine genaue quantitative Bestimmung derselben auf diesem Wege unmöglich ist. Ich sah mich deshalb genöthigt, das Dextrin wie in VI. angegeben zu bestimmen. Im Uebrigen verfährt man folgendermassen:

Von den erhaltenen 1000 CC. wässerigen Extractes werden

a) 50 CC. möglichst stark eingedampft und in einem Porzellanschiffchen, in dem sich Glassplitter befinden, völlig zur Trockene gebracht, schliesslich bei 100° C. in dem von Prof. Neubauer*) construirten Apparate 2 Stunden lang getrocknet; gibt die Gesammtmenge der in Wasser löslichen Substanzen an.

b) 200 CC. werden ziemlich stark eingedampft, in einer gewogenen Platinschale bei möglichst niederer Temperatur eingeäschert; gibt die in Wasser löslichen Mineralbestandtheile an.

c) 500 CC. des wässerigen Auszuges werden ebenfalls bis fast zur Trockne gebracht, der Inhalt der Schale in ein 100 CC. Kölbchen gespült, bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt und das Filtrat mit einer Zehntel Fehling'schen Lösung titrirt. 20 CC. derselben entsprechen 0,01 Grm. Traubenzucker.

d) 200 CC. des wässerigen Auszuges werden fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Gyps aufgenommen, mit Natronkalk

*) Zeischrift f. analyt. Chemie. Bd. I, p. 166.

gemischt und verbrannt; gibt den Gesammtstickstoffgehalt der in Lösung gegangenen eiweiss- und leimartigen Stoffe. Man begeht keinen sonderlichen Fehler, wenn man aus dem Stickstoffe die Albuminate, nach dem Verhältnisse 15,5 Stickstoff zu 100 Albumin, berechnet, da der Stickstoffgehalt der verschiedenen Eiweisskörper ziemlich constant bleibt. So enthält:

das	Pflanzen-Albumin	15,6	Proc.	Stickstoff *)	
«	«	Legumin	16,8	«	«
«	«	Proteïn	15,6	«	«
«	«	Caseïn	15,7	«	«

VIII. Die Summe von den in b, c, d bestimmten Körpern, plus dem in VI. bestimmten Dextrine, von a in Abzug gebracht, gibt die Menge der nicht näher bestimmbaren Extractivstoffe.

IX. Die Differenz des in II. bestimmten Gesammtalbumins und der in d bestimmten löslichen Albuminate, gibt die Menge der unlöslichen Eiweissstoffe an.

X. Endlich ergibt sich aus der Differenz der in IV. bestimmten Gesammt- und der in b bestimmten löslichen Asche, die Menge der unlöslichen Aschenbestandtheile.

Bei einiger Zweckmässigkeit in der Eintheilung der Arbeit ist eine solche vollständige Getreideanalyse in 3—4 Tagen beendet.

In Folgendem führe ich eine Reihe von Beleganalysen, im obigen Sinne ausgeführt, vor. Die Weizensorten sind englisches Product vom Jahre 1870. Leider bin ich nicht in der Lage, über die übrigen Körnerfrüchte eine diesbezügliche Auskunft zu geben. Was die Form anbelangt, in der die Getreide der Untersuchung unterworfen wurden, sind Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais und Reis in dem Zustande als Handelsprodukte verwendet worden. Hirse und Buchweizen waren von den äusseren Hülsen befreit, Spelz und Dinkel waren total enthülst, also etwa wie ein Roggenkorn.

Die in der Columne L. t. verzeichneten Daten sind Resultate directer Bestimmungen, in der Columne 100° t. sind die Resultate auf bei 100° getrocknete Substanz berechnet.

---

*) Strecker's Lehrbuch d. organ. Chemie.

Bestandtheile.	Stammbaum-Weizen.		Prinz Albert Weizen.		Broviks-reed Weizen.		Weisser flandrischer Sammtweizen.		Rheinischer Weizen von Cleve.	
	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.
Feuchtigkeit . .	12,75	—	12,44	—	12,27	—	12,28	—	12,35	—
Stärke	64,58	74,02	64,36	73,51	61,27	70,17	62,22	70,99	63,10	72,79
Unlösliche Asche .	1,00	1,15	0,60	0,69	0,53	0,61	0,10	0,11	0,20	0,23
Fett	1,61	1,96	1,75	2,03	1,56	1,79	2,28	2,40	1,78	2,05
Zellstoffe . . .	2,71	3,11	2,65	3,07	4,16	4,76	4,30	4,90	3,86	4,45
Unlösl. Albuminate	9,65	11,11	9,53	10,89	11,29	12,93	9,48	11,21	9,56	11,04
Dextrin	1,53	1,76	1,99	2,28	4,60	5,27	4,02	4,58	1,62	1,82
Zucker . (Im wäss. Extracte best.)	1,39	1,60	1,36	1,56	0,93	1,07	0,53	0,58	0,51	0,59
Lösl. Albumin (Im wäss. Extracte best.)	0,29	0,35	0,33	0,38	0,84	0,96	1,66	1,79	1.38	1,59
Lösl. Asche (Im wäss. Extracte best.)	0,71	0,82	0,91	1,05	1,42	1,63	1,38	1,57	1,44	1,66
Extractivstoffe (Im wäss. Extracte best.)	3,59	4,12	3,94	4,54	0,71	0,81	1,64	1,87	3,27	3,78
Summe	99,81	100,00	99,86	100,00	99,58	100,00	99,89	100,00	99,07	100,00

Bestandtheile.	Roggen.		Gerste.		Hafer.		Mais.		Reis.		Hirse.	
	L. i.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.
Feuchtigkeit . .	13,85	—	13,88	—	13,61	—	13,89	—	12,51	—	12,90	—
Stärke	56,41	65,60	54,07	62,65	45,78	53,62	62,69	72,27	74,88	85,41	60,22	69,20
Unlösl. Asche . .	0,22	0,24	1,07	1,23	2,33	2,73	0,33	0,38	0,39	0,45	0,56	0,64
Fett	2,17	2,52	2,66	3,08	4,20	4,92	4,36	5,03	0,78	0,90	4,17	4,79
Zellstoffe . . .	3,93	4,22	7,76	8,88	16,21	18,98	4,19	4,82	0,76	0,87	3,73	4,28
Unlösl. Albuminat	9,11	10,60	12,43	14,28	10,36	12,13	8,63	9,95	8,78	10,01	14,11	16,22
Dextrin	4,97	5,78	1,70	1,96	1,25	1,46	0,76	0,83	1,11	1,27	1,12	1,29
Zucker . . . (Im wäss. Extracte best.)	1,87	2,17	2,43	2,71	0,32	0,37	1,38	1,59	Spur		0,45	0,52
Lösl. Albumin. (Im wäss. Extracte best.)	3,33	3,87	1,77	2,05	2,30	2,69	1,87	2,16	0,41	0,46	1,18	1,36
Lösl. Asche (Im wäss. Extracte best.)	1,23	1,50	1,26	1,45	1,23	1,44	1,15	1,32	0,45	0,51	1,03	1,18
Extractivstoffe (Im wäss. Extracte best.)	3,01	3,50	1,50	1,73	1,42	1,66	1,43	1,65	0,11	0,12	0,45	0,52
Summe	99,89	100,00	100,53	100,00	99,01	100,00	100,68	100,00	100,18	100,00	99,92	100,00

Bestandtheile.	Buchweizen.		Dinkel.		Spelz.	
	L. t.	100⁰ t.	L. t.	100⁰ t.	L. t.	100⁰ t.
Feuchtigkeit	12,72	—	12,82	—	13,10	—
Stärke	67,82	77,64	61,61	71,13	61,72	71,60
Unlösl. Asche	0,54	0,61	0,65	0,75	0,52	0,60
Fett	2,53	2,89	2,96	3,42	2,53	2,72
Zellstoffe	1,79	2,05	2.27	2,62	2,92	3,38
Unlösl. Albuminate . .	6,47	7,40	9,47	10,94	9,03	10,77
Dextrin	—	—	1,32	1,52	2,12	2,46
Zucker . . . (Im wässerigen Extracte bestimmt.)	—	—	0,92	1,06	1,06	1,23
Lösl. Albuminate (Im wässerigen Extracte bestimmt.)	4,08	4,67	2,43	2,81	2,27	2,63
Lösl. Asche . (Im wässerigen Extracte bestimmt.)	0,96	1,09	1,30	1,50	1,39	1,61
Extractivstoffe. (Im wässerigen Extracte bestimmt.)	3,20	3,65	3,68	4,25	2,59	3,00
Summe	100,01	100,00	99,43	100,00	99,25	100,00

Schliesslich kann ich nicht umhin, dem Herrn Professor Dr. C. Neubauer für die Rathschläge, mit denen er mir zur Seite stand, sowie dem Herrn Geh. Hofrath Dr. R. Fresenius, für die Bereitwilligkeit, mit der er mir seinen bibliothekarischen Schatz zur Verfügung stellte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Methode zur Analyse des käuflichen rothen Phosphors.

Von

Dr. R. Fresenius und **Dr. E. Luck.**

Der käufliche amorphe Phosphor ist in der Regel nicht vollkommen rein. Er enthält sehr häufig eine kleinere oder grössere Menge von gewöhnlichem Phosphor, und indem sich dieser an der Luft allmählich oxydirt, bilden sich wechselnde Quantitäten Phosphorsäure und phosphorige Säure, durch welche die Handelswaare eine saure Reaktion und feuchte Beschaffenheit erlangt.

Die Bestimmung dieser Oxydationsprodukte bietet nun zwar keine besondere Schwierigkeit dar; anders aber ist es mit der Trennung und Bestimmung des gelben Phosphors, und es bedurfte daher einer Reihe

von Versuchen um eine gute Methode zur Bestimmung aller Bestandtheile des käuflichen amorphen Phosphors zu ermitteln.

Das Verfahren, bei welchem wir stehen geblieben, ist das folgende:

I. Bestimmung der im amorphen Phosphor enthaltenen Phosphorsäure und phosphorigen Säure.

Etwa 5 Grm. des zu untersuchenden amorphen Phosphors werden gleichmässig und indem man etwaige Knöllchen zerdrückt in eine Asbestfilterröhre gebracht und darin, am besten unter Mithülfe einer Wasserluftpumpe, mit Wasser so lange ausgelaugt als das Durchlaufende noch sauer reagirt. Die Flüssigkeit wird auf 250 CC. gebracht.

1) 100 CC. derselben werden im Wasserbade unter Zusatz von 5 CC. concentrirter Salpetersäure verdampft bis der Rückstand etwa 1 CC. beträgt, dann mit einigen Tropfen rother rauchender Salpetersäure versetzt, nochmals kurze Zeit erwärmt, und nun die Phosphorsäure auf bekannte Weise mit Magnesiamixtur ausgefällt. (Sollte in besonderem Falle bei der Uebersättigung mit Ammon vor der Magnesiafällung eine Trübung eintreten, d. h. die zu bestimmende Phosphorsäure unrein sein, so empfiehlt es sich, vorher eine Fällung mit Molybdänlösung vorzunehmen).

Aus der gewogenen pyrophosphorsauren Magnesia berechnet man die Summe der ursprünglich vorhandenen und der durch Oxydation der phosphorigen Säure entstandenen Phosphorsäure.

2) Weitere 100 CC. der Auslaugeflüssigkeit werden in ein Becherglas gebracht, mit etwas Salzsäure und überschüssiger Lösung von Quecksilberchlorid versetzt und längere Zeit im Wasserbade nach und nach auf etwa 60° C. erwärmt. Man giesst von der klaren Flüssigkeit etwas in ein Probierröhrchen ab, fügt dazu nochmals Sublimatlösung und überzeugt sich ob beim Erwärmen nochmals Fällung eintritt, in welchem Falle die vollständige Ausfällung durch vermehrten Zusatz von Quecksilberchlorid zum Inhalte des Becherglases erzielt werden muss.

Man sammelt den Niederschlag von Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Papierfilter, trocknet bei 100° C. und berechnet die dem Quecksilberchlorür entsprechende Menge von phosphoriger Säure, indem nach der Gleichung: $PO_3 + 4\ HgCl. + 2\ HO = 2\ Hg_2Cl + 2\ HCl + PO_5$ — 2 Aeq. = 470,92 Quecksilberchlorür einem Aeq. PO_3 (55) entsprechen.

Bei der Ausfällung des Quecksilberchlorürs muss der Zutritt von direktem Sonnenlichte abgehalten werden, weil sonst durch ausgeschie-

denes metallisches Quecksilber eine Graufärbung des Chlorürs stattfinden würde.

Indem man nun die gefundene phosphorige Säure auf Phosphorsäure umrechnet und diese letztere von der in 1) gefundenen Phosphorsäure-Menge abzieht, erhält man als Rest die Phosphorsäure, welche als solche in dem Phosphor enthalten ist.

II. Bestimmung der Gesammtsumme des rothen und gelben Phosphors.

Etwa 0,5 Grm. des zu untersuchenden Phosphors werden wie vorher im Asbestfilterrohr durch Auswaschen mit Wasser von phosphoriger Säure und Phosphorsäure befreit und dann sammt dem Asbest in ein tubulirtes Retörtchen gebracht, welches mit einer U-Röhre verbunden ist. Letztere enthält 5 CC. rothe rauchende Salpetersäure. Der Phosphor wird mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. nach und nach zum Sieden erhitzt, bis derselbe gelöst ist, dann die Flüssigkeit, mit der in der U-Röhre vorgeschlagenen rauchenden Salpetersäure vereinigt, in einer Abdampfschale verdampft und der syrupöse Rückstand, nachdem nochmals etwas rauchende Salpetersäure darüber abgedampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Magnesiamixtur gefällt.

Aus dem Gewicht der erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia berechnet man die Summe beider Modificationen des Phosphors.

III. Bestimmung des rothen Phosphors.

Etwa 0,5 Grm. der Probe werden mit Wasser im Asbestrohr wie vorher ausgewaschen bis keine saure Reaktion desselben mehr wahrnehmbar ist, darauf wird das Rohr auf ein zweites Kölbchen gesetzt und das den Phosphor benetzende Wasser durch absoluten Alkohol und dann dieser durch wasserfreien Aether verdrängt. Die alkoholische und aetherische Auswaschung stellt man bei Seite, und laugt nun, — nachdem durch die vorhergehende Operation die Möglichkeit gegeben worden, dass Schwefelkohlenstoff den Phosphor benetzen kann, — letzteren so lange durch reinen Schwefelkohlenstoff aus, bis einige Tropfen, auf einem Uhrglase im Dunkeln verdampft, kein Leuchten wahrnehmen lassen. Man sammelt die Lösung des gelben Phosphors in Schwefelkohlenstoff in einem trocknen Kölbchen, und stellt zum späteren Gebrauch beiseite.

Durch das Röhrchen, welches den ausgewaschenen rothen Phosphor enthält, leitet man zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 40

bis 50° C. einen Strom trockner Kohlensäure und bestimmt entweder das Gewicht des rothen Phosphors direkt, oder besser — nach dessen Ueberführung in Phosphorsäure durch Salpetersäure — in der Form von pyrophosphorsaurer Magnesia.

IV. Bestimmung des gewöhnlichen (gelben) Phosphors.

Man bringt die bei III. erhaltene Schwefelkohlenstofflösung in ein trocknes tubulirtes, mit einem Kühlapparat verbundenes Retörtchen, fügt so viel Jod zu, dass die Färbung einen Stich in's Violette bekommt und destillirt im Wasserbade fast zur Trockne. Der Schwefelkohlenstoff muss etwas jodhaltig übergehen, wenn man sich versichert halten soll, dass die Menge des Jods hinreichend war. (Auf 1 Aeq. Phosphor sind mindestens 3 Aeq. Jod zu nehmen).

Zu dem Rückstand im Retörtchen bringt man das alkoholisch-aetherische Filtrat, welches zur Entfernung des Wassers aus der Phosphorprobe gedient hatte, und destillirt ebenfalls ab. Der gelbe, in Schwefelkohlenstoff lösliche, Phosphor würde sich nun in der Form von Phosphorsuperjodür in dem Rückstand vorfinden; allein der geringe Wassergehalt der zugesetzten Alkohol-Aether-Lösung reicht wohl meistens schon hin, um die Zersetzung in HJ und 3HO, PO_3 beziehungsweise 3HO, PO_5 anzubahnen. — Wie dem auch sei, — man setzt noch etwas Wasser zu, destillirt mit diesem einen Theil des Jodüberschusses ab, bringt den Retorteninhalt in ein Abdampfschälchen, fügt etwas Salpetersäure zu, erhitzt im Wasserbade bis alles Jod verflüchtigt, nimmt mit etwas Wasser auf, fällt mit Molybdänlösung die Phosphorsäure aus und führt diesen Niederschlag in pyrophosphorsaure Magnesia über, aus deren Gewicht der gelbe Phosphor sich berechnet. — (Das Jod des Handels hat häufig einen kleinen Eisengehalt, der bei direkter Fällung der erhaltenen Lösung mit Magnesiamixtur ungenaue Resultate verursacht).

Die Phosphorbestimmungen von II einer- und III und IV andererseits controliren sich gegenseitig.

Etwaige fremdartige Beimengungen der käuflichen Waare wie Sand etc., werden am besten dadurch bestimmt, dass man die Probe in einem Kölbchen mit Jod und Wasser behandelt und die rückbleibenden Substanzen durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt und wägt.

Kennt man die beiden Modificationen des Phosphors, die phosphorige Säure und Phosphorsäure und die mechanischen Beimengungen dem Gewichte nach, so ergibt sich der Wassergehalt der Probe aus der Differenz.

Zur Prüfung des in IV. besprochenen Verfahrens wurden 0,6338 Grm. gewöhnlicher gelber Phosphor in einem Retörtchen mit circa 200 CC. Schwefelkohlenstoff und Jod der oben angegebenen Behandlung unterworfen, und 2,2650 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia erhalten, entsprechend 0,6325 Grm. Phosphor; d. h. anstatt 100 wurden 99,80 wiedergefunden.

Wir theilen schliesslich die Resultate einer nach obiger Methode ausgeführten Analyse von amorphem Phosphor mit.

Es wurden gefunden:

Gesammt-Phosphor	a. 93,37	Proc.	Mittel	93,30 Proc.
« «	b. 93,24	«		
Gelber Phosphor	a. 0,532	«	Mittel	0,56 Proc.
« «	b. 0,580	«		
Rother Phosphor	a. 92,63	«	Mittel	92,63 Proc.
« «	b. 92,63	«		
Phosphorige Säure	a. 1,337	«	Mittel	1,308 Proc.
« «	b. 1,279	«		
Phosphorsäure				0,880 Proc.
Wasser und Verunreinigungen				4,622 Proc.
				100,000 Proc.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

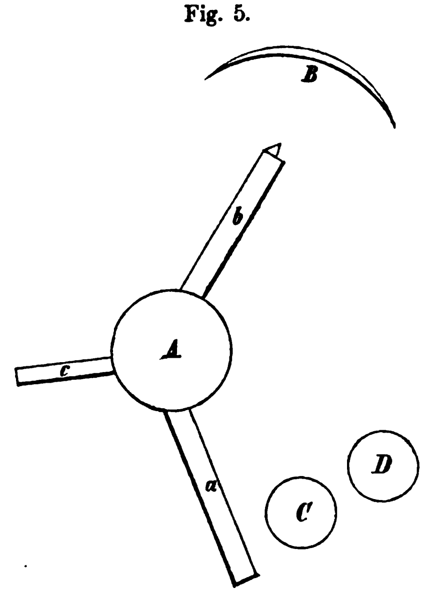
Ein neuer Gasbrenner *), der in England aufgekommen sein soll, besteht in einem Bunsen'schen Brenner, dessen Flamme und Brennrohr noch eine weitere Blechröhre umgibt. Letztere schliesst sich unterhalb der Luftzuströmungsöffnungen an das Gasrohr an, so dass alle in jene Oeffnungen eintretende Luft an der Flamme vorbeistreicht und dadurch vor ihrer Vermischung mit dem Gase bedeutend erwärmt wird. Bei

*) Polyt. Notizbl. Bd. 26, p. 158.

gleichem Gasconsum soll mit diesem Brenner ein weit höherer Hitzegrad erzielt werden als mit dem einfachen Bunsen'schen Brenner. Man hat der neuen Vorrichtung den Namen Schmiedelampe gegeben.

Ueber die Anwendung eines Reflectors bei Spectral-Untersuchungen. H. Fleck*) stellte bei Spectral-Untersuchungen, um die Lichtquelle dem Ocularrohr möglichst nähern zu können, — um den Einfluss der Flammenbewegungen, welche die Einführung des Objectes in den Gasstrom hervorrufen, zu beseitigen und um dichtere Lichtmassen, d. h. Strahlen von grösserer Lichtwirkung in das Prisma einzuführen, statt der Flamme einen versilberten Hohlspiegel hinter das Spectroskop auf. Fig. 5 zeigt das betreffende Arrangement. Verf. brachte hinter den Spectralapparat A den schwach gekrümmten Hohlspiegel B so an, dass das Prisma nahezu in den Focus desselben zu stehen kam, und fixirte nun, nachdem er vorher durch Tageslicht auf die Frauenhofer'schen Linien eingestellt hatte, das von dem Gasbrenner c ausgehende Licht, wobei das continuirliche Flammenspectrum mit blendender Helligkeit auftrat. Andererseits richtete er den Brenner D so, dass dessen reflectirtes Licht das kleine Prisma des Rohres b am Spectroskop traf und das Controlspectrum hervorrief. Hatte der Verf. so die schärfste Einstellung erreicht und durch das Rohr c den Maassstab auf dem Prisma reflectirt, so führte er in die abgeschwächte Flamme C, welche dem Ocular sehr nahe stand, das Untersuchungsobject ein und konnte so z. B. die Natriumlinie als Doppellinie bei einem einfachen Spectroskop mit grosser Schärfe beobachten.

Fig. 5.



Ueber einen einfachen Gasabsorptions- und Gaswasch-Apparat. H. Fleck**) verwendete den in Fig. 6 abgebildeten Apparat zunächst

*) Journ. f. prakt. Chem. Neue F. Bd. 3, p. 352.

**) Ebendaselbst Bd. 3, p. 349.

Fig. 6.

zur Bestimmung der Kohlensäure nach dem v. Pettenkofer'schen Verfahren. Derselbe bedarf zum Verständniss kaum einer Beschreibung. Die Absorptionsröhre stimmt in ihrer Grösse mit einer gewöhnlichen Chlorcalciumröhre überein. Die Schenkel der Röhren a und c sind ungleich lang, weil sonst für die in den Apparat eintretenden Gase nicht genug Flüssigkeit dargeboten wird. Indem aber a tiefer in den entsprechenden Schenkel der communicirenden Röhre einmündet als c, wird die Flüssigkeit in dem zweiten Schenkel höher gedrückt und in Folge dessen kann das Rohr c um so viel kürzer sein, als das Rohr a tiefer unter den Flüssigkeitsspiegel einmündet. Man sieht, dass hier eine und dieselbe Flüssigkeit zweimal verwendet wird, und dass das Gas dieselbe ebenso oft durchströmt. Ferner, dass die Röhren a und c sich sehr leicht ausspülen lassen, und dass sich die Flüssigkeit aus dem Gefässe sehr leicht um- und ausfüllen lässt.

Bei Anwendung von Barytwasser zur Kohlensäurebestimmung der Luft setzt sich der kohlensaure Baryt an der tiefsten Stelle des Apparates sehr gut ab und die Entnahme von Flüssigkeitsantheilen ist sehr bequem und leicht.

Bei elementaranalytischen Stickstoffbestimmungen kann der Inhalt des Apparates, die verdünnte Schwefelsäure, direct nach Entfernung der Stopfen in dem Gefässe zurücktitrirt werden.

Auch zu der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will, ferner als Kaliapparat statt der Liebig'schen Kugeln, zum Trocknen von Gasen (des für Elementaranalysen bestimmten Sauerstoffs) mit Schwefelsäure, zum Waschen der Gase etc. etc. benutzt der Verf. den Apparat.

Was den Gang des Gasstromes in dem Apparat anbelangt, so beobachtet man in dem Falle, wo die Austrittsöffnungen der Röhren a und c gleichen Durchmesser besitzen, bei der letzteren oft einen stossweisen Austritt der Gasblasen, zumal bei lebhafterem Durchgange. Dieser kleinen Unregelmässigkeit kann jedoch dadurch abgeholfen werden, dass man das Rohr c von etwas grösserem Durchmesser wählt als a, oder das letztere in eine offene Spitze auszieht und den Apparat etwas nach rückwärts neigt. Es findet hierbei ein ununterbrochener Flüssigkeitswechsel in

beiden Schenkeln der communicirenden Röhre statt wodurch andererseits die Wirksamkeit des Apparates wesentlich erhöht wird.

Fehlerquellen beim Gebrauch von Büretten. R. R. Tatlock*) hat Versuche darüber angestellt, ob Büretten, welche auf den Ausfluss von Wasser getheilt sind, auch von Salzlösungen das Volumen liefern, welches sie anzeigen. Er liess Salzlösungen aus einer Bürette, welche 1000 gemessene Gran Wasser bei 60° F lieferte, bis zur Marke ausfliessen und erhielt folgende Resultate.

Angewandtes Salz	Spec. Gew. der Lösung	Feste Salzmenge in Gewichts-Procenten	Gran-Gewicht der ausgeflossenen Menge
Schwefelsaures Ammon	1,2500	43,5	1247,4
« Zinkoxyd	1,4264	53,0	1419,6
Chlorkalium	1,1812	24,5	1179,3
Chlornatrium	1,2072	26,4	1204,4
Chlorammonium	1,0724	26,0	1071,9

In allen Fällen war also ein geringeres Volumen der Salzlösung als von Wasser ausgeflossen.

Das Verhalten der Chlorverbindungen bestimmte den Verf. zu der Ansicht, dass weniger die Menge des aufgelösten Salzes als das grössere specifische Gewicht der Lösung deren grössere Adhäsion am Glase bedinge. Er empfiehlt daher stets, so weit thunlich, verdünnte Lösungen bei maassanalytischen Versuchen anzuwenden, was auch schon deshalb rathsam erscheine, weil solche Lösungen gegen Temperaturänderungen weit weniger empfindlich seien als concentrirtere. — Ob die besprochene Fehlerquelle für die Maassanalyse in der That von practischer Bedeutung sein wird, möchte sich nur dann beurtheilen lassen, wenn ähnliche Versuche, wie sie der Verf. anstellte, mit den weit weniger concentrirten Lösungen, die in den meisten Fällen zur Anwendung kommen, ausgeführt würden.

Eine andere Fehlerquelle soll für maassanalytische Versuche nach dem Verf. aus der Contraction entstehen, welche beim Vermischen von Salzlösungen mit Wasser eintritt. Dieselbe soll namentlich dann von Einfluss sein, wenn man eine concentrirtere Lösung zum Zwecke der Abmessung aliquoter Theile mit Wasser verdünnt, was aber nur für einen Experimentator würde gelten können, welcher sich gewöhnt haben sollte, beim Verdünnen von Salzlösungen in Maassgefässe die ganze erforderliche

*) Chem. News. Bd. 23, p. 14.

Wassermenge auf einmal bis zur Marke über die Lösung zu schichten und dann erst die Flüssigkeiten zu vermischen. Vermischt man beim Verdünnen dagegen nach und nach mit den nöthigen Wassermengen in gehöriger Weise, so dass zuletzt nur ein kleiner Raum bis zur Marke zu füllen ist, so ist natürlich die vermeintliche Fehlerquelle ganz bedeutungslos.

Ueber die Reinigung des Schwefelkohlenstoffs. Nach S. Cloëz*) soll die beste Reinigungsmethode des im Handel vorkommenden Schwefelkohlenstoffes darin bestehen, dass man ihn 24 Stunden lang mit 0,5 Proc. seines Gewichtes feingepulverten Quecksilberchlorids behandelt, indem man das Gemisch von Zeit zu Zeit umschüttelt. Das Quecksilbersalz verbindet sich mit den übelriechenden schwefelhaltigen Beimengungen und die Verbindung setzt sich am Boden der Flasche ab. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, decantirt man sie, versetzt sie mit 2 Proc. ihres Gewichtes von einem geruchlosen Fettkörper und unterwirft das Gemisch dann im Wasserbad der Destillation. Der auf diese Weise gereinigte Schwefelkohlenstoff besitzt einen ätherartigen, von dem des rohen Productes sehr verschiedenen Geruch.

Ueber die Aufbereitung von Uranrückständen. W. Jani**) findet, dass die von E. Reichardt***) für die Aufbereitung von Uranrückständen vorgeschlagene Methode — Zusatz von überschüssiger Eisenoxydsalzlösung zu der sauren Lösung des phosphorsauren Uranoxyds, Abscheidung sämmtlicher Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden durch einen Ueberschuss von Soda, Neutralisation des Filtrates mit Essigsäure etc. — den Uebelstand im Gefolge habe, dass es bei der voluminösen, schleimigen Natur des phosphorsauren Eisenoxyds sehr schwer sei, beträchtliche Verluste an Uran zu vermeiden. Auch die andere bekannte Methode, Fällen des Uranes aus saurer Lösung mit Ferrocyankalium und Zersetzung des noch feuchten Ferrocyanuranes mit concentrirter Ammonlösung leidet nach dem Verf. an dem Fehler, dass sie, ausser der schwierigen Auswaschbarkeit des Ferrocyanuranes, das in den Resten immer noch, wenn auch in geringerer Menge, vorhandene Eisenoxyd ganz und gar unberücksichtigt lässt. Verf. empfiehlt daher das mit Natronlauge aus dem phosphorsauren Uranoxyd abgeschiedene Uranoxydnatron mit zweifach kohlen-

*) Deutsche Gewerbezeit. Bd. 36, p. 231.

**) Chem. Centralblatt [III] Bd. 2, p. 219.

***) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 116.

saurem Natron, worin es sich sehr leicht löst, zu erwärmen und das gebildete kohlensaure Uranoxydnatron nach dem Abdampfen, durch Erhitzen auf etwa 400° wieder in Uranoxydnatron und leicht durch Auswaschen zu entfernendes einfach kohlensaures Natron zu zerlegen.

Zu dem Zwecke filtrirt der Verf. die in der Hauptsache aus phosphorsaurem Uranoxyd, phosphorsaurem Eisenoxyd, Kalk-, Ammon- und Natronsalzen bestehenden Uranreste und löst den Rückstand, ohne ihn auszuwaschen, in nicht zu verdünnter Schwefelsäure. Hat man die Gewohnheit, die Reste nach jedesmaligem Titriren sofort auf einem Filter zu sammeln, so wirft man sie sogleich mit dem Papiere in die Säure. Man erwärmt einige Zeit unter Zusatz von geringen Mengen Salpetersäure, um etwa reducirtes Uranoxyd wieder zu oxydiren. Die Lösung wird dann in einer geräumigen Porcellanschale mit Brunnenwasser verdünnt und mit überschüssiger concentrirter Natronlauge so lange erwärmt, bis die schwefelgelbe Farbe des phosphorsauren Uranoxyds der pomeranzengelben des Uranoxydnatrons gewichen und die Ammoniakentwickelung der Hauptsache nach beendet ist. Die ganze Masse wird nun in ein hohes Becherglas gefüllt und durch öfteres Aufgiessen von Brunnenwasser und Abziehen mittelst eines Hebers ausgewaschen. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt als 50 CC., mit Essigsäure angesäuert, bei Zusatz von 0,2 CC. titrirter Uranlösung noch eine Reaction geben. Hierauf spült man Alles in einen Kolben, setzt eine Lösung von käuflicher Soda zu und leitet gewaschenes Kohlensäuregas ein. Ist genügend Soda vorhanden, so entsteht bald eine gelbe Lösung, während der darin suspendirte Niederschlag (kohlensaurer Kalk, Eisenoxyd, Papierfasern) weiss erscheint. Zur Sicherheit kann man eine kleine Menge filtriren, um sich durch die helle Farbe des Filterrückstandes von der vollständig erfolgten Lösung des Uranes zu überzeugen. Indem man durch kurzes Erhitzen die überschüssige Kohlensäure austreibt, schlägt man etwa in Lösung gegangenen Kalk nieder und filtrirt. Im Filtrate hat man neben kohlensaurem Uranoxydnatron und etwa überschüssiger Soda nur noch diejenigen Salze, welche in der käuflichen Soda als Verunreinigungen vorhanden zu sein pflegen. Man dampft die Flüssigkeit in einer Platin- oder ganz blanken Eisenschale zur Trockne, erhitzt die gepulverte Masse, bis sie in der Hitze gleichmässig hell ziegelroth erscheint, zieht mit Wasser aus, wäscht durch Decantation aus und hat dann schliesslich Uranoxydnatron von schön pomeranzengelber Farbe als Endproduct in so feiner Vertheilung,

dass beim Filtriren ein kleiner Theil desselben durch's Filter zu gehen pflegt. Dieser Theil ist übrigens so gering, dass aus der Vernachlässigung desselben ein kaum nennenswerther Verlust entsteht.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Ueber das Spectrum des Kalks. H. Fleck*) spricht in Folge des spectroskopischen Verfahrens des auf die gewöhnliche Weise mittelst oxalsauren Ammons abgeschiedenen Kalkes die Muthmaassung aus, dass derselbe keine einfache Erde, sondern eine Gruppe chemisch sehr ähnlicher Substanzen sei.

Der Apparat des Verf's., ein einfaches Spectroskop, bot die D-Linie im Sonnenspectrum bei 70, E bei 93, F bei 117 u. s. w. dar. Bei der Einführung kalkhaltiger Stoffe in denselben beobachtete der Verf. — nach dem S. 68 beschriebenen Verfahren — bei 51 eine scharf begrenzte rothe, bei 60 eine ebenso scharf begrenzte grüne Linie, welche beide bei längerer Dauer des Versuches noch dazwischen liegenden rothen und grünen Streifen Platz machen und in dem Grade an Intensität verlieren, als letztere sich vermehren. Die im dunkeln Violett auftretende Linie verschwindet bald und wird durch keine andere ersetzt. Anfangs suchte der Verf. diese Erscheinung durch eine Abnahme der glühenden Kalktheile in der Flamme zu erklären. Doch erschien diese Erklärung unzuverlässig, da, je nach den in Untersuchung gezogenen Kalksorten, die breiten Streifen öfter auch früher zum Vorschein kamen als die scharf begrenzten rothen und grünen Linien. Deshalb tauchte dem Verf. der Gedanke auf, dass diese Verschiedenheit der Erscheinung verschiedenen Grundstoffen angehören möchte — eine Vermuthung, die er durch einige Versuche wenigstens in so weit bestätigt zu haben glaubt, als die genannten Erscheinungen in einer bestimmten Reihenfolge auftraten, so bald er den Kalk einer fractionirten Ausscheidung aus seinen Auflösungen unterwarf. In dem specifischen Character des Kalkes gegen oxalsaures Ammon erblickt der Verf. noch keine Garantie für dessen elementaren Character,

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] Bd. 3, p. 354.

indem ihm der Gedanke nicht ferne zu liegen scheint, dass die uns zu Gebote stehenden Fällungsmittel der Grundstoffe nicht einzelne Körper, sondern Gruppen gewisser chemisch ähnlicher Elemente zur Abscheidung bringen, wie denn z. B. die grosse Aehnlichkeit von Kali und Ammon, von Lanthan und Didym, von Aluminium und Beryllium etc. darauf hinweise, dass möglicherweise die vorläufig als Elemente erkannten Stoffe immer noch Elementargruppen darstellen könnten.

Verf. stellte aus einer reinen Chlorcalciumlösung, aus welcher vorher durch längere Berührung mit Gypswasser die letzten möglichen Spuren von Baryt und Strontian (?) entfernt waren, durch fractionirte Fällung fünf verschiedene Portionen oxalsauren Kalkes dar und prüfte jede derselben im Spectroskop. Es gelang ihm hierbei zwar keineswegs absolut getrennte Erscheinungen zu erhalten, indessen zeigte sich der Verlauf der letztern doch wesentlich anders, je nachdem die ersten oder die letzten Niederschläge der Flamme zugeführt wurden. Während in den ersten Abscheidungen die rothe, grüne und blaue Linie scharf begrenzt und lange andauernd zum Vorschein kamen, traten dieselben in den letzten Niederschlägen sehr bedeutend zurück und wurden sie durch dazwischen und dahinter liegende rothe und gelbgrüne Bänder oder Streifen vorwaltend übertroffen. Die Linie im äussersten Violett war schon im dritten Niederschlage völlig verschwunden und trat beim vierten und fünften Niederschlage nicht wieder auf.

Eine Unterstützung der Annahme, dass die als oxalsaurer Kalk erhaltenen Abscheidungen mehrere chemisch einander sehr nahe stehende Grundstoffe einschliessen, findet der Verf. noch in der polymorphen Form, welche die Kalkverbindungen in der Natur besitzen und empfiehlt er schliesslich der Aufmerksamkeit der Chemiker die Aufsuchung von Trennungsmethoden, durch welche jene Vermuthungen zur Wahrheit gemacht werden könnten.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Eisenoxyds mittelst Jodkaliums. A. Schwarzer*) hat die Beobachtung gemacht, dass die von F. Mohr**) für die Reduction des Eisenchlorids mit Jodkalium vorgeschriebene etwa halbstündige Digestion bei 50 bis 60° in einer hermetisch verschlossenen Flasche, wenn ein genügender Ueberschuss von Jodkalium angewendet wird, selbst bei sehr extremen Verdünnungsgraden

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] Bd. 3, p. 139.

**) Lehrb. d. chem.-analyt. Titrirmethode. 3. Aufl., p. 288.

überflüssig ist und spricht die Muthmaassung aus, dass dies Verfahren selbst im Stande sein müsste die Richtigkeit der Resultate zu beeinträchtigen, woraus sich auch die Bemerkungen von C. Mohr *) und von R. Fresenius**) würden erklären lassen, dass die Methode bei abgeänderten Verhältnissen, in Bezug auf Verdünnung und Salzsäurezusatz, unter Umständen nicht unbedeutende Abweichungen liefern.

Verf. erwärmt die Eisenchloridlösung in einem Becherglase auf 25 bis 30 ° und setzt das Jodkalium in fester Form zu. Letzteres bildet, sowie es sich löst, am Boden eine schwere Schicht, die sich deutlich von der übrigen Lösung scheidet, und die, je nach der Concentration der Eisenlösung, durch das ausgeschiedene Jod gelb bis rothbraun gefärbt ist. Wenn nun die ganze Flüssigkeit diesen Farbenton erlangt hat, was bei genügender Menge des Jodkaliums und leichtem Umrühren mit einem Glasstabe in sehr kurzer Zeit eintritt, so wird sogleich unterschwefligsaures Natron aus einer Bürette zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwach gelb erscheint. Nun fügt man einige Tropfen Rhodankaliumlösung hinzu, wodurch die Probe, da das Eisenoxyd noch nicht vollständig reducirt ist, sich roth färbt, um aber bald durch die fortschreitende Reduction blasser zu werden, bis sie nahezu die Färbung erlangt, welche sie vor dem Zusatze des Rhodankaliums hatte. Der Eintritt der ursprünglichen Färbung bezeichnet das Ende der Reduction. Sollte dieser Punkt nach wenigen Minuten nicht erreicht sein, so fügt man noch mehr Jodkalium hinzu und rührt um, wodurch der Zweck immer rasch erreicht wird. —

Nach beendigter Reduction wird der Probe etwas Stärkelösung zugefügt und mit unterschwefligsaurem Natron bis zur vollständigen Entfärbung austitrirt. Die entfärbte Probe darf mit Rhodankalium keine merkliche Rothfärbung zeigen; gewöhnlich ist die Reduction so vollständig, dass Rhodankalium nur eine sehr blasse, oft kaum wahrnehmbare röthliche Färbung bewirkt. Da die Reduction so vollständig gelingt, so kann offenbar in dieser Beziehung durch eine längere Digestion bei höherer Temperatur auch nicht mehr erreicht werden. Keine nach diesem Verfahren ausgeführte Eisenbestimmung nimmt mehr als 10 Minuten in Anspruch.

Bei wenig concentrirten Eisenlösungen, in welchen das ausgeschiedene

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, p. 68.

**) Diese Zeitschr. Bd. 1, p. 35.

Jod eine rein gelbe Färbung hervorbringt, welche von der rothen Färbung des Eisenrhodanids gut unterschieden werden kann, gestaltet sich das Verfahren noch einfacher. In diesem Falle wird die Probe vor dem Zusatze des Jodkaliums mit Rhodankalium roth gefärbt, dann das Jodkalium zugesetzt und wenn nach dem Umrühren der gelbe Ton, der zuerst in der schweren unteren Jodkaliumschicht hervortritt, sich über die ganze Flüssigkeit verbreitet hat, mit Stärkelösung blau gefärbt und mit unterschwefligsaurem Natron bis zur vollständigen Entfärbung austitrirt.

Bei stärker concentrirten Eisenlösungen lässt sich dieses Verfahren nicht anwenden, da das Jod eine röthlich braune Färbung erzeugt, die sich von der des Eisenrhodanids nicht hinlänglich deutlich unterscheiden lässt, und da es bei einer concentrirten Jodlösung nicht räthlich ist, mit der Titrirung bis zur vollständigen Reduction des Eisenoxyds zu warten, weil sonst Jod durch Verdunstung verloren gehen kann.

Den befördernden Einfluss einer grösseren Menge Jodkaliums auf die Reduction erklärt der Verf. durch die Massenwirkung der aus dem Jodkalium entstehenden Jodwasserstoffsäure, indem es eine bekannte Erfahrung sei, dass Säuren bei verschiedenen Concentrationen mit verschiedener Energie — ja oft qualitativ verschieden — wirkten. Durch das unterschwefligsaure Natron wird das ausgeschiedene Jod in Jodnatrium, bei Gegenwart einer stärkeren freien Säure in Jodwasserstoffsäure umgewandelt, weshalb bei der besprochenen Titrirung die grösste Menge des Jods in Jodwasserstoffsäure umgesetzt und dadurch für die Reduction der letzten Eisenchloridantheile verfügbar gemacht wird.

Die vom Verf. mitgetheilten Beleganalysen, welche mit 5 bis 15 CC. einprocentiger und mit 2,5 bis 20 CC. $^1/_{10}$ procentiger Eisenlösung — dargestellt aus Eisendraht mit Salzsäure und chlorsaurem Kali — und unter Zusatz von wechselnden Mengen Wassers, theilweise auch von weiteren wechselnden Mengen Salzsäure, ausgeführt wurden, so dass die Concentration zwischen 460 und 41000 Theilen Wasser auf 1 Thl. Eisen schwankte, haben recht befriedigende Resultate gegeben; nur bei den bedeutenden Verdünnungen $\frac{1}{7000}$, $\frac{1}{21000}$ und $\frac{1}{41000}$ ergab sich ein Minus von 1,8 bis 2 Proc. Eisen *), so dass es gerathen erscheint, bei sehr geringer Concentration die Eisenlösung etwas abzudampfen. Die Con-

*) Der Kohlenstoffgehalt des Eisens war jedoch nicht in Anrechnung gebracht worden.

centration lässt sich meist aus der Farbe der Eisenlösung und aus der Natur der Probe beurtheilen, sollte man darüber jedoch ungewiss sein, so braucht man nur eine Probe der Lösung mit Jodkalium zu versetzen, und die durch das ausgeschiedene Jod entstandene Färbung zu beobachten. Ist diese Färbung blassgelb, so ist es angezeigt, die Probe etwas abzudampfen.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons war auf Jod gestellt worden.

Zur quantitativen Bestimmung des Indiums. K. J. Bayer*) benutzte die Thatsache, dass die löslichen Indiumverbindungen durch saures schwefligsaures Natron beim Kochen vollständig, die Lösungen der das Indium begleitenden Metalle dagegen nur zum Theil und gar nicht gefällt werden, wenn viel Ammonsalze zugegen sind, zur Reindarstellung von Indiumoxyd und empfiehlt ein darauf begründetes Verfahren auch zur quantitativen Abscheidung und Trennung des Indiums von anderen Metallen.

Um reines Indiumoxyd zu erhalten, verfuhr der Verf. in der Art, dass er Freiberger Zink, welches das geeigneteste Material dazu ist, in roher Salzsäure löste, so, dass ein kleiner Theil davon ungelöst zurückblieb, mit diesem zurückbleibenden Theil die Lösung in der Kälte 24 bis 36 Stunden digerirte, wobei sich alles vorhandene Indium auf dem Zink niederschlug, die klare Zinklösung vorsichtig abgoss, durch Abschlämmen die Metallmasse von dem noch unangegriffenen Zink trennte, einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zufügte, um das gebildete basische Chlorzink eben zu lösen, und den zurückbleibenden Metallschlamm so lange mit heissem Wasser durch Decantation auswusch, bis sich keine saure Reaction mehr zeigte. Das so erhaltene Metallgemisch wird nun mit Salpetersäure behandelt, wobei sich gewöhnlich etwas Zinnoxyd ausscheidet. Ohne letzteres abzufiltriren, setzt man Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu und dampft ein, bis alle Salpetersäure fortgetrieben ist; das Blei wird hierdurch grösstentheils als schwefelsaures Salz abgeschieden und die übrigen Metalle, Zink, Cadmium, Kupfer und Eisen gehen neben dem Indium beim Behandeln mit Wasser als schwefelsaure Salze mit etwas Blei in Lösung. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag gut aus und versetzt das von Kupfer etwas grün gefärbte Filtrat mit Ammon in grossem Ueberschuss, wobei alles Indium mit Eisen und wenig Zink, Cadmium, Blei

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 158, p. 372.

und Kupfer gefällt wird, während die Hauptmenge von Kupfer, Zink und Cadmium gelöst bleiben. Den Niederschlag löst man nach gutem Auswaschen in der möglichst kleinsten Menge Salzsäure, versetzt mit saurem schwefligsaurem Natron im Ueberschuss und kocht so lange, bis fast aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist.

Alles Indium scheidet sich hierbei völlig frei von Kupfer, Zink, Cadmium und Eisen als ein weisses, sehr fein krystallinisches Pulver aus. Man filtrirt dieses sofort ab, am besten mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, und wäscht es mit heissem, ausgekochtem Wasser aus. War viel Eisen zugegen, so scheidet sich leicht noch ein Theil desselben durch die Einwirkung der Luft mit aus und mengt sich dem Niederschlage bei. Durch Filtration in einer Atmosphäre von Kohlensäure, oder besser durch nochmalige Fällung mit saurem schwefligsaurem Natron, lassen sich übrigens die letzten Antheile des Eisens vom Indium trennen.

In dem so erhaltenen Indiumpräparate können sich noch schwefligsaures Bleioxyd und Natron vorfinden; und zwar rührt ersteres daher, weil auch Bleilösungen durch schwefligsaures Natron gefällt werden, letzteres von der Eigenschaft der unlöslichen Indiumverbindungen, Kali und Natron mit niederzureissen. Auf eine sehr einfache Weise gelingt es leicht, diese Verunreinigungen fortzuschaffen; am besten dadurch, dass man den erhaltenen Niederschlag in wässeriger schwefliger Säure löst, was sehr leicht unter Zurücklassung der geringen Menge des vorhandenen schwefligsauren Bleioxyds vor sich geht, und nach dem Filtriren die Flüssigkeit kocht. In dem Maasse als die schweflige Säure entweicht, schlägt sich das Indium völlig rein wieder nieder. Will man den Niederschlag auf einen Gehalt an Blei prüfen, so löst man ihn in verdünnter Schwefelsäure auf, dampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol. Bleibt dabei auch nach längerer Digestion mit Alkohol etwas ungelöst, so kann dasselbe nur schwefelsaures Bleioxyd sein, wovon man sich jedoch durch spectralanalytische Behandlung überzeugen muss.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Präparat ist ein weisses, fein krystallinisches, leichtes, nach der Formel $2 In_2 O_3, 3 SO_2 + 8 HO$ ($In = 56{,}7$ *) zusammengesetztes Pulver. Aus der Auflösung in schwefliger Säure kann man es beim allmählichen Verdampfen derselben in grösseren, unter der Loupe erkennbaren Krystallen erhalten. Bei 100^0 verliert das

*) Vergl. diese Zeitschr. Bd. 10, p. 257.

Salz 3 Aeq., bei 260° alles Wasser, in dazwischen liegenden Temperaturen aber keine bestimmten äquivalenten Mengen, bei 280° beginnt es schweflige Säure auszugeben und in der Rothglühhitze verwandelt es sich in durch etwas reducirtes Indium graulichgelb gefärbtes Oxyd. — Säuren, selbst verdünnte, lösen es leicht unter Abgabe von schwefliger Säure, weshalb es gut zur Darstellung anderer Indiumverbindungen dienen kann.

Seiner vollkommenen Unlöslichkeit in Wasser wegen eignet sich das schwefligsaure Indiumoxyd aber auch sehr gut zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Indiums von den anderen Metallen. Man hat nur, wenn viel Eisen zugegen ist, nöthig, die Fällung ein zweites Mal zu wiederholen, um es vollkommen frei davon zu erhalten. Den Niederschlag löst man nach dem Auswaschen in Salzsäure und fällt mit Ammon; im Falle Blei dabei ist, wägt man dieses mit, löst sodann in Salzsäure, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne, nimmt mit Alkohol auf und bestimmt das schwefelsaure Bleioxyd in gewöhnlicher Weise, doch hält letzteres Salz stets, wenn auch nur geringe Mengen, Indium zurück.

In der Hoffnung eine dem schwefligsauren Salze analoge Verbindung des Indiumoxyds mit salpetriger Säure zu erhalten, versetzte der Verf. die Lösung des Chlorürs mit salpetrigsaurem Kali. In der Kälte blieb die Flüssigkeit klar; beim Kochen aber fiel allmählich ein weisser Niederschlag nieder, während salpetrige Säure entwich. Auch diese Fällung erfolgte vollständig, so dass im Filtrate kein Indium mehr nachzuweisen war. In dem Niederschlage konnte weder salpetrige Säure, noch Kali aufgefunden werden, die genauere Untersuchung ergab, dass er Indiumoxydhydrat (In_2O_3, 3 HO) war.

Zum Schluss bemerkt der Verf. noch, dass er, was die Trennung des Indiums von den aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen anbetrifft, die Beobachtung von Meyer bestätigen könne, dass es sich dadurch nur von den aus sehr saurer Lösung fällbaren Metallen mit einiger Genauigkeit trennen lasse.

Ueber die Anwendung von Ferridcyankalium als Reagens auf Kobalt, Nickel, Mangan und Zink. A. H. Allen*) hat ausführlichere Versuche über das Verhalten der Salze von Nickel, Mangan und Zink bei Gegenwart von Ammonsalzen und überschüssigem Ammon gegen Ferridcyankalium angestellt, nachdem wie wir bereits in früheren Jahrgängen**) mittheilten, W. Skey und Tyro auf die dunkelrothe Farbe,

*) Chem. News. Bd. 23, p. 290.
**) Bd. 6, p. 227 u. Bd. 8, p. 207.

welche unter gleichen Umständen Kobaltsalze annehmen, aufmerksam gemacht und dieselbe als Reaction auf dieses Metall empfohlen hatten.

Nickeloxydulsalze werden, wenn hinreichend Salmiak vorhanden ist, durch Ammon und überschüssiges Ferridcyankalium in der Kälte nicht verändert, beim Kochen jedoch trübt sich die Lösung und die ganze Nickelmenge scheidet sich bald als ein kupferrother, oft an den Wänden des Gefässes fest sich ansetzender Niederschlag ab. Der Verf. ist mit der Erforschung der Zusammensetzung dieses Niederschlages und mit Versuchen über die Benutzung der Reaction zur quantitativen Bestimmung des Nickels beschäftigt; eine Nickelferridcyanverbindung ist der Niederschlag nicht, obwohl er beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Ferro- und Ferridcyannatrium leicht in einen schwarzen Niederschlag (wahrscheinlich Nickeloxyd) verwandelt wird, denn es tritt bei dieser Zersetzung auch Ammoniak auf. Kobaltsalze hindern die Reaction nicht, sie geben sich jedoch neben den Nickelsalzen durch die dunkelrothe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen.

Wenn eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit Salmiak, Ammon und sodann nach und nach mit Ferridcyankalium versetzt wird, so bildet sich zuerst ein weisslicher Niederschlag, welcher bei Zusatz von mehr Ferridcyankalium eine dunkelbraune Farbe annimmt. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält Ferro- und Ferridcyankalium, allein kein Mangan, denn beim Abdampfen und Schmelzen des Rückstandes mit Salpeter und Soda entsteht keine grüne Färbung. Wenn der Niederschlag mit der einen Ueberschuss von Ferridcyankalium enthaltenden Flüssigkeit gekocht wird, so bildet er ein Gemenge eines höheren Manganoxyds mit Manganferrocyanür; beim Kochen mit Natronlauge erzeugt er ein schwarzes Manganoxyd und Ferrocyannatrium. — Bei Gegenwart von Weinsäure findet die vollständige Abscheidung des Mangans erst beim Kochen statt, ein Umstand, der sich zur quantitativen Trennung des Mangans vom Eisen verwenden liesse, wenn nicht die Gegenwart von Eisen ebenfalls der Entstehung des Niederschlages entgegenwirkte.

Eine Salmiak und Ammon im Ueberschuss enthaltende Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd erleidet bei Zusatz von Ferridcyankalium weder in der Kälte noch beim Kochen eine Veränderung. Nur wenn das Kochen sehr lange Zeit fortgesetzt wird, entsteht eine schwache weisse Trübung, welche der Verf. auf die Bildung einer geringen Menge von Ferrocyanid zurückführt, wie denn natürlich auch ein Zusatz von Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag von Ferrocyanzink erzeugt.

Ueber das Verhalten von lithion- und von thalliumhaltigen Mineralien vor dem Spectroskop. v. Kobell*) gebraucht bei Prüfung dieses Verhaltens eine Pincette von Platin, welche als verschiebbarer Träger an dem gewöhnlichen Trägergestell befestigt wird, und für Pulver ein dünnes, mit kleinen Löchern durchstochenes Platinblech, von etwa 1 Zoll Länge und $^2/_5$ Zoll Breite, welches rinnenförmig gebogen und am einen Ende zusammengedrückt in die Pincette gesteckt wird. Man sollte vermuthen, dass, wenn von einem Lithion enthaltenden Mineral die Flamme des Bunsen'schen Brenners schön roth gefärbt wird, dann auch im Spectroskop die Lithionlinie erscheinen müsse. Es ist diess aber nicht unbedingt der Fall und hängt zum Theil von der Art des gebrauchten Instrumentes ab; während das eine die Linie zeigt, geschieht es nicht bei einem andern. Lithionite von Zinnwalde z. B. und von Altenberg zeigten in dem Spectroskop des Verf's. die Linie unmittelbar nicht und doch färbten sie die Brennerflamme schön roth. Dagegen zeigten die Linie unmittelbar der Cookëit von Hebron und die Lithionite von Rozena, Chursdorf, Elba, Ural (schwach), von Paris in Maine und von Utön, obwohl von diesem die Flamme des Brenners fast nur gelblich gefärbt wird. Alle Lithionite zeigen aber die Linie, wenn man einige Blätter schmelzt, das Glas zerreibt und auf dem erwähnten Platinblech, mit Salzsäure befeuchtet in den Brenner bringt. Woher es kommt, dass sich bei Anwendung desselben Instrumentes solche Verschiedenheiten zeigen, oder warum die Lichtstärke der erhitzten Proben so verschieden ist, vermag der Verf. nicht zu erklären. Ein grösserer Lithiongehalt ist, wie der Verf. weiter an einzelnen Beispielen ausführt, nicht die Ursache, dass die Linie auftritt, ebensowenig wie der Wassergehalt; auch der Fluorgehalt scheint nicht von Einfluss zu sein. — Bei Silicaten, welche nach dem Befeuchten mit Salzsäure die Lithionlinie schnell vorübergehend hervorrufen, kann man die Erscheinung mehr dauernd machen, wenn man ihr feines Pulver mit Fluorammonium auf einer flachen Platinschale erhitzt, dann mit Schwefelsäure zur Trockne dampft und auf dem Blech mit Salzsäure befeuchtet in den Brenner bringt. Das Spectrum der durch Chlorlithium gefärbten Flamme zeigt die charakteristische Linie immer, auch in einem Instrument, welches sie von manchen Mineralien nicht angibt.

Verf. hat eine grosse Anzahl von Sphaleritvarietäten (Zinkblende)

---

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] Bd. 3, p. 176.

auf Thallium, jedoch ohne Erfolg untersucht. Dagegen gab eine sehr deutliche Reaction die dichte Varietät von Geroldseck im Breisgau (sogen. Schalenblende) und eine ähnliche von Herbesthal in Westphalen, doch letztere nur schwach. Man hat bei solchen Prüfungen nur das feine Pulver der Probe auf dem oben erwähnten Platinblech in den Brenner zu bringen. Die Flamme wird gelb gefärbt, die grüne Linie tritt aber im Spectroskop deutlich hervor, wenn Thallium vorhanden ist.

Ueber den Nachweis von arseniger Säure im Allgemeinen, auch neben Antimonoxyd, und Prüfung des Brechweinsteins auf arsenige Säure. H. Hager *) macht über diesen Gegenstand folgende Mittheilungen.

Wenn man in einem 15 bis 17 Cm. langen, ungefähr 1,75 Cm. weiten Probircylinder Arsensäure in einem grossen Ueberschuss dünner unreiner Kalihydratlösung auflöst, dazu einige Stückchen reinen Zinks bringt, den Cylinder oberflächlich mit einem gespaltenen Kork schliesst, in welchen man einen mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchteten Streifen Pergamentpapier eingeklemmt hat, und nun das schräg gehaltene Glas an seinem unteren Ende soweit erhitzt, dass eine starke Gasentwicklung unterhalten wird, so entsteht kein Arsenikwasserstoff. Nimmt man, anstatt der Arsensäure, phosphorige Säure oder Antimonoxyde, so tritt auf dem Silberpapier ebenfalls keine Reaction ein, auch dann nicht, wenn man das Zink auf Arsensäure und phosphorige Säure zugleich in alkalischer Lösung einwirken lässt. Nur die arsenige Säure entwickelt unter denselben Verhältnissen Arsenwasserstoff und das Silberpapier wird dunkelbraun gefärbt, auch dann noch, wenn organische Stoffe, wie Extractivstoffe, Weingeist oder Ammon gegenwärtig sind. Letzteres macht die Reaction gewöhnlich sehr brillant, insofern sich dann das Papier mit einem starken Metallglanze zu überziehen pflegt. Damit die Wasserstoffentwickelung lebhaft bleibt, setzt der Verf. noch einige Stückchen Magnesiumband hinzu. — Dieses Verfahren des Nachweises der arsenigen Säure dürfte in vielen Fällen der Analyse eine gute Verwendung finden.

Antimonoxyd verhält sich gegen Zink und Kalilauge in der Weise, dass eine Wasserstoffentwickelung stattfindet, aber alles Antimon metallisch abgeschieden wird. Ist zugleich arsenige Säure gegenwärtig, so wird diese währenddem nicht zersetzt, sobald aber alles Antimon ausgeschieden ist, findet die Entwickelung von Arsenwasserstoff statt und

*) Pharm. Centralh. Bd. 12, p. 157.

das Silberpapier bräunt sich. Auf dieses Verhalten gründet der Verf. eine neue Prüfung des Brechweinsteins auf einen Gehalt an Arsen, welches bekanntlich darin nur als, das Antimonoxyd substituirende, arsenige Säure enthalten ist. Man bringt etwa 0,3 bis 0,5 Grm. Brechweinstein in den Reagircylinder, dazu 5 bis 7 CC. Kalilauge von ungefähr 1,2 spec. Gewicht, 2 Stückchen Zink und 2 Stückchen Magnesiumband und erhitzt, mit der Lampe oder im Wasserbade, so dass gerade eine lebhafte Gasentwickelung eintritt und erhalten bleibt. Nach 5 bis 6 Minuten wirft man noch ein Stückchen Zink dazu, setzt den Kork mit dem mit Silberlösung befeuchteten Pergamentpapier locker auf und stellt den Reagircylinder 1 bis 2 Stunden lang in warmes Wasser. Nachdem alles Antimon metallisch abgeschieden ist, tritt die Reaction ein, wenn arsenige Säure vorhanden ist. Damit der Papierstreifen sich in Folge der Betupfung mit Silberlösung nicht seitwärts biegen kann, legt der Verf. ihn mit seinen Enden zusammen und steckt beide in die Korkspalte, so dass der geschlossene Theil der Papierschleife, die mit der Silberlösung betupft wird, dem Innern des Cylinders zugewendet ist. Der Verf. warnt vor Irrungen, die entstehen können, wenn der Papierstreifen an die etwa mit Kalilauge befeuchtete Cylinderwand stösst, indem er sofort gebräunt werden würde. Um zu verhindern, dass der Papierstreifen von der Flüssigkeit bespritzt werde, ist ein langer Reagircylinder zu wählen.

Von allen bisher bekannten Proben auf einen Arsengehalt im Brechweinstein hält der Verf. die beschriebene für die kürzeste und mühelosete, wenn man die Zeit von 1 bis 2 Stunden, die man abwarten muss, aber andern Arbeiten unterdessen widmen kann, nicht beschwerlich findet.

Bezüglich der Prüfung des Zinks und des Kalihydrats auf Arsen oder Schwefel verweist der Verf. auf seine früheren Mittheilungen.*) Das Kalihydrat ist dazu mit verdünnter Schwefelsäure zu übersättigen, das Zink einfach mit verdünnter Schwefelsäure zu übergiessen etc. etc.

Essigsaures Uranoxydnatron zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure. H. Rheineck**) empfiehlt das essigsaure Uranoxydnatron — $[(U_2O_2)O]_2NaO, 3C_4H_3O_3$ — als Urmaass für Bestimmung der Phosphorsäure. Er stellt dasselbe dar, indem er irgend ein Uranoxydsalz in wässriger Lösung mit essigsaurem Natron versetzt, wobei je nach der Verdünnung entweder sogleich ein krystallinischer Nieder-

*) Diese Zeitschr. 10, 336.

**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 200, p. 383.

schlag, oder nach einiger Zeit eine Krystallisation entsteht. Das abgewaschene und an der Luft getrocknete Salz stellt harte, glänzende Krystalle, meist Octaeder mit Würfelflächen, auch Tetraeder dar, es ist luft- und lichtbeständig und bedarf etwa 25 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung. Die Lösung verändert sich selbst in directem Sonnenlichte nicht. Das Salz kann ohne Veränderung und ohne Gewichtsverlust bis über 130° erhitzt werden. Diese Eigenschaften und das hohe Aequivalent des Salzes machen es besonders geeignet zur Herstellung von Normallösungen für maassanalytische Versuche. Beim Erhitzen bis zum schwachen Glühen an der Luft verglimmt das Salz, indem die Essigsäure verbrennt und es verbleibt ein gelbes Oxyd.

Die Lösung des Salzes, welches man klein krystallisirt oder etwas zerkleinert abwägt, kann vollständig bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt werden. Eine sehr geeignete Flüssigkeit enthält 23,6 Grm. des Salzes im Liter, dieselbe ist $^1/_{20}$ normal und 1 CC. derselben zeigt 0,00005 Gramm-Aequivalente oder 0,00355 Grm. Phosphorsäure an. Sie ist der Gefahr des Auskrystallisirens nicht ausgesetzt und könnte, ohne der Genauigkeit der Bestimmungen Eintrag zu thun, noch mehr verdünnt werden. Bei der Titrirung von 10 CC. $^1/_{10}$ normaler Lösung von phosphorsaurem Natron wurden stets 0,2 bis 0,3 CC. mehr als 20 CC. verbraucht, um die Reaction mit Ferrocyankalium schwach auftreten zu machen. Da es nothwendig ist, dass ein gewisser Ueberschuss an Uran vorhanden sei, wenn die letztere Reaction eintreten soll, beendigt der Verf. den Versuch durch Zusatz von phosphorsäurehaltigen Flüssigkeiten, bis eben die Ferrocyanreaction nicht mehr wahrgenommen werden kann. Wählt man hierzu eine $^1/_{20}$ normale Lösung von phosphorsaurem Natron, so braucht man nur die von derselben verbrauchten CC. von denen der Uranflüssigkeit abzuziehen.

Für die genauere Feststellung des bei der volumetrischen Phosphorsäurebestimmung zwischen dem Urandoppelsalz und der Phosphorsäure stattfindenden Gewichtsverhältnisses wurden Lösungen von gleichem Gehalte, d. h. solche, welche in gleichen Raumtheilen gleiche Gewichtsmengen enthielten, dargestellt, und zwar nach einem Verfahren, welches in gewissem Grade unabhängig von der Wage und den Messgefässen macht, sowie den Einfluss der wechselnden Temperatur beseitigt. Ihr Gehalt betrug 2 Grm. Substanz in 100 CC. — 10 CC. der Lösung von phosphorsaurem Natron wurden mit Essigsäure angesäuert und erwärmt. Nach Zusatz von 15 CC. Urandoppelsalzlösung gab ein Tupfen (Bruchtheil eines

Tropfens), mit einem Tupfen Ferrocyankaliumlösung gemischt, eine stark braune Färbung; nach Zusatz von 2 CC. der ersten Lösung keine Reaction; nach Zusatz von 2 CC. der zweiten ziemlich starke Reaction; nach Zusatz von 0,5 CC. der ersten schwache Reaction, nach Zusatz von 0,2 CC. der ersten sehr schwache Reaction; nach Zusatz von 0,2 CC. der ersten hörte die Reaction auf. Ein Tropfen der Uranlösung, = $^1/_{20}$ CC. rief sie wieder sehr schwach hervor. Hiernach sind auf 12,9 CC. der ersten Lösung 17 CC. der zweiten verbraucht worden, d. h. auf 129 Gewichtstheile phosphorsaures Natron 170 Gewichtstheile essigsaures Uranoxydnatron. Wenn das Aquivalent des phosphorsauren Natrons zu 359 angenommen wird, könnte man für den Gebrauch der maassanalytischen Phosphorsäurebestimmung die Zahl 473 für das Urandoppelsalz einhalten. Jedenfalls ist, wenn 472 (U = 60) die richtige Zahl ist, der Fehler sehr klein, = 0,233 Proc. des Urans, welche zuviel angewandt worden sind, und da man ebenso viel Procent über den wahren Phosphorsäuregehalt findet, so kann man entweder in der Rechnung oder in der Lösung des Urans die erforderliche Correction anbringen.

Bestimmung der Alkalien in Silicaten durch Aufschliessung mit kohlensaurem Kalk und Salmiak. Das früher von Deville*) vorgeschlagene Verfahren durch Säuren nicht zerlegbare Silicate durch Glühen mit kohlensaurem Kalk aufzuschliessen, hat L. Smith**) bekanntlich dadurch verbessert, dass er anstatt des kohlensauren Kalkes ein Gemenge desselben mit Salmiak anwendet. Letzterer gibt zur Entstehung von Chlorcalcium Veranlassung, welches in der Rothgluth Kalk auflöst und dadurch eine durchgreifendere und vollständigere Einwirkung vermittelt. ***) Smith †) theilt nun neuerdings, nachdem er sehr ausgiebige Erfahrungen über die Anwendbarkeit seines Verfahrens gemacht hat, die Specialitäten über die Ausführung desselben im Einzelnen mit, bei deren Einhaltung es jedem anderen vorzuziehen sein soll.

Das erste Erforderniss zur Ausführung der Methode, den reinen kohlensauren Kalk, stellt der Verf. dar, indem er möglichst reinen Marmor in Salzsäure auflöst, welche nicht nothwendigerweise rein zu sein braucht, die Lösung mit einem Ueberschuss von Marmor erwärmt, zur

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 60, p. 246.

**) Ebendaselbst, auch Sill. Am.-J. [II] Bd. 16, p. 53.

***) Vgl. L. R. v. Fellenberg-Rivier. — Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 459.

†) Chem. News. Bd. 23, pp. 222 u. 234, auch Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 159, p. 82.

Abscheidung von etwa vorhandener Magnesia oder Phosphorsäure Kalkwasser oder Kalkmilch aus reinem Kalk bis zur alkalischen Reaction zufügt, filtrirt und die mindestens auf 70° erhitzte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon fällt. Bei der Fällung in der Kälte erhält man, auch beim darauf folgenden Erhitzen, den Niederschlag niemals so dicht, wie wenn man in der Wärme selbst niederschlägt, ein Umstand, der zwar nicht auf die bei der Analyse auszuführende Reaction, wohl aber auf den Raum den die Mischung im Tiegel einnimmt, von Einfluss ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt und sorgfältig ausgewaschen. So dargestellt ist der kohlensaure Kalk ein dichtes Pulver und vollkommen rein, oder doch höchstens mit Spuren von kohlensaurem Baryt oder Strontian verunreinigt, die seiner Anwendung zur Analyse nicht den mindesten Eintrag thun.

Um den Salmiak in passendster Form zu erhalten, löst man einige Stücke sauberen, sublimirten Salmiaks in Wasser, filtrirt und verdampft das Filtrat in mässiger Hitze. Sobald Krystalle zu entstehen beginnen, rührt man in der Flüssigkeit, um die Krystalle klein zu erhalten. Wenn die Hälfte oder Zweidrittel des Salmiaks sich ausgeschieden haben, giesst man die Flüssigkeit ab, ohne zu warten, bis sie kalt geworden ist, bringt die Krystalle auf ein Baumwollefilter und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur. So erhält man einen leicht zu pulverisirenden Salmiak.

Als Gefäss zur Zersetzung wendet der Verf. Tiegel von einer besonderen Gestalt an, weil bei Benutzung der gewöhnlichen Tiegel eine, wenn auch sehr unbedeutende Menge Alkali durch Verflüchtigung zu Verlust geht. Der Tiegel des Verf's., zur Aufschliessung von 0,5 bis 1 Grm. Silicat, hat eine schwach conische Form mit abgerundetem Boden und Deckel, 95^{mm} Länge, 22^{mm} Durchmesser an der Oeffnung und 16^{mm} Durchmesser am Boden, er wiegt 35 bis 40 Grm. *) Diese Form des Tiegels erlaubt, den Theil, welcher die Mischung enthält, stark zu erhitzen, während der obere Theil unter der Rothgluth bleibt.

Bei der Erhitzung, welche, falls man gewöhnliche Tiegel benutzen wollte, in der auch sonst für Silicate gebräuchlichen Weise auszuführen sein würde, befestigt der Verf. den oberen Theil des Tiegels seiner neueren Form in leicht geneigter Stellung in eine passende metallische Klammer, und setzt ihn dann 25 bis 30 Min. lang auf dem Gebläsetisch

*) Tiegel dieser Form verfertigen Johnson, Matthey & Comp., Hatton Garden, London, nach der Anweisung des Verf's.

Fig. 5.



einer mässigen Flamme aus. Auch Bunsen'sche Brenner können benutzt werden; dieselben liefern, wenn gehörig angewendet, jeden nöthigen Hitzegrad. Am geeignetsten hält der Verf. jedoch einen besonders construirten Gasofen, mit zweckmässiger Zugvorrichtung, mit Hülfe dessen sich alle Schmelzungen von Silicaten ausführen lassen, ohne dass Handarbeit dazu nöthig wäre, und welcher auch in Verbindung mit dem passenden Tiegel für andere Zwecke verwendbar ist. Derselbe ist Fig. 5 in $^1/_6$ der natürlichen Grösse abgebildet. — h ist das Gestell mit dem Stab g, d ein Doppelmuff, b eine Platte von Gusseisen, 5 bis 6^{mm} dick, 10 bis 11 Centimeter lang und 4$^1/_2$ Centimeter breit, mit einem Loch in der Mitte, gerade gross genug, um den Tiegel a bis auf 15^{mm} vom Deckel ab einzulassen, ohne völlig zu schliessen, c ein Kamin von Eisenblech, 8 bis 9 Centimeter lang, 10 Centimeter hoch, am untern Rande am einen Ende 4 Centimeter und am andern etwa 3 Centimeter weit, dessen Seiten auf etwa 4 Centimeter gerade aufsteigen und dann so zu einander geneigt sind, dass die Weite der oberen Oeffnung etwa 1 Centimeter beträgt. Aus dem Stirnstück des Kamins ist ein Theil herausgeschnitten, etwa 4 Centimeter lang und in lichter Weite gleich dem Durchmesser des Lochs in dem gusseisernen Träger des Tiegels, nach oben in einem Halbkreis endigend, der über den Platintiegel passt. Gerade über diesem Theil des Kamins ist ein Stück Eisenblech n angenietet in der Form eines flachen Hakens, welcher, über den eisernen Tiegelträger gesteckt, den Kamin festhält und den Tiegel gegen Abkühlung durch Luftströme schützt. f ist der Brenner, den der Verf. früher in einem Artikel über Flammenhitze *) beschrieben hat. Die obere Oeffnung desselben ist ein Schlitz von 1,5 bis 2^{mm} Weite und 3,25 bis 4,5 Centimeter Länge; sie wird beim Gebrauche etwa 2 Centimeter vom untersten Punct des

*) Americ. Journ. of scienc. and arts. [II] Bd. 1, p. 341.

Tiegels gestellt, so dass der obere Theil der Flamme eben den untern Theil des Tiegels umspielt. Das Gas tritt in den unteren Theil des Brenners durch zwei kleine Oeffnungen von $^1/_{16}$ Zoll Weite ein, welche bei 1 Zoll Druck etwa 5,5 Cubikfuss Gas in der Stunde liefern. Zu beachten ist, dass der Tiegel zuerst oberhalb der Mischung gelinde erhitzt wird. Den Effect dieses einfachen Brenners gibt der Verf. als überraschend an; 8 Grm. gefällter kohlensaurer Kalk können damit bis auf 2 oder 3 Proc. in einer Stunde zersetzt werden, im Gemenge mit Kieselsäure oder mit Silicaten in beträchtlich kürzerer Zeit. Demungeachtet pflegt der Verf. bei einer Analyse das Glühen eine Stunde lang andauern zu lassen, da dasselbe, wenn es einmal begonnen hat, keine weitere Aufmerksamkeit verlangt.

Bei der Ausführung der Analyse reibt der Verf. 0,5 bis 1 Grm. des fein gepulverten Silicates in einem grossen Achatmörser oder besser in einer glasirten Porcellanreibschale mit etwa dem gleichen Gewicht gekörnten Salmiaks innig zusammen, bringt 8 Grm. kohlensauren Kalk in 3 bis 4 Portionen, nach jedem Zusatz innig mischend, hinzu, entleert den Inhalt der Reibschale auf ein glattes Papier, das beim Mischen unter der Schale lag, bringt ihn von da in den Tiegel und klopft den Tiegel sanft auf den Tisch, damit der Inhalt zusammensinkt. Während es sonst bei Mineralanalysen wesentlich zu sein pflegt, dass das Mineral auf das Feinste gepulvert wird, können nach des Verf's. Methode Analysen sehr gut mit ziemlich grobem Pulver der Substanz ausgeführt werden. Zu einigen Lepidolithanalysen verwendete der Verf. Pulver, das zum grössten Theil aus Partikelchen von $^1/_{40}$ bis $^1/_{30}$ Zoll Grösse bestand und erhielt dabei ausgezeichnete Resultate. Dessen ungeachtet empfiehlt der Verf. nur höchst feines Pulver zu verwenden.

Der Tiegel wird in geneigter Lage in die metallene Klammer gefasst oder in den Träger des beschriebenen Ofens gesteckt, so dass etwa 15^{mm} aussen bleiben und zuerst mit einem kleinen Bunsen'schen Brenner gerade oberhalb der Mischung erhitzt, wobei man allmählich gegen den untern Theil fortschreitet, bis in etwa 5 Minuten aller Salmiak zersetzt ist. Hierauf gibt man stärkeres Feuer, entweder mit der Gebläselampe oder mit dem beschriebenen Brenner und erhält das Ganze 40 bis 60 Minuten lang in heller Rothgluth. Zu starke Hitze ist zu vermeiden.

Nach dem Erkalten des Tiegels findet man dessen Inhalt mehr oder weniger zu einer halb geschmolzenen Masse zusammengesintert. Mittelst

eines Glasstabes oder einer stumpfen Stahlspitze gelingt es meistens, die Masse abzulösen. Man bringt dieselbe in eine Platin- oder Porcellanschale von etwa 150 CC. Inhalt und giesst 60 bis 80 CC. Wasser darauf. Nach einiger Zeit löscht sich die Masse und zerfällt wie gebrannter Kalk, was man beschleunigen kann, indem man den Inhalt der Schale über der Lampe oder auf dem Wasserbade erhitzt. Zugleich gibt man etwas Wasser in den Tiegel, um auch die an der Wand desselben anhängenden Theilchen abzulösen und bringt letztere mit dem Wasser zu dem Inhalt der Schale. Auch der Deckel des Tiegels ist abzuwaschen.

Nachdem die Masse völlig vergangen ist, kann man mit der weiteren Analyse vorangehen. Im Allgemeinen pflegt der Verf. die Digestion 6 bis 8 Stunden lang fortzusetzen, doch erklärt er diess nicht für nothwendig.

Wenn der Inhalt des Tiegels sich nicht leicht ablöst, darf man ihn nicht mit Gewalt los zu machen suchen, weil dadurch der Tiegel beschädigt werden könnte. Man füllt dann den Tiegel zu etwa $^2/_3$ mit Wasser an, erhitzt bis nahe zum Sieden und legt ihn in die Schale, so dass der obere Theil desselben auf dem Rand der Schale aufliegt. Der Kalk löscht sich dann in dem Tiegel und der Inhalt des letzteren lässt sich hierauf leicht vollständig in die Schale überführen.

Der Inhalt der Schale wird nun auf ein Filter gebracht — für die angegebenen Mengen wählt man ein Filter von 3 bis 3,5 Zoll Durchmesser — und gut ausgewaschen. Das Auswaschen geht rasch vor sich und erfordert etwa 200 CC. Wasser. Für die Bestimmung der Alkalien hat der Rückstand auf dem Filter keine weitere Bedeutung, wenn man sich nicht durch erneuertes Glühen überzeugen will, ob er noch Alkali enthält. Wenn nur sehr wenig Mineral zur Verfügung steht, kann man diesen Rückstand übrigens auch zur Bestimmung anderer Bestandtheile benutzen.

Das Filtrat enthält in Lösung alles Alkali des Minerals, etwas Chlorcalcium und kaustischen Kalk. Man bringt dasselbe in eine Schale und fügt eine Lösung von kohlensaurem Ammon hinzu (etwa 1,5 Grm.). Aller Kalk fällt hierbei als kohlensaures Salz nieder. Man filtrirt denselben jedoch nicht unmittelbar ab, sondern dampft erst die Flüssigkeit im Wasserbad bis auf etwa 40 CC. ein und giesst dann von Neuem etwas kohlensaures Ammon und einige Tropfen Ammonlösung hinzu, um die kleine Menge Kalk, welche durch Einwirkung des Salmiaks auf den kohlensauren Kalk wieder in Lösung gegangen ist, niederzuschlagen, filtrirt durch ein kleines Filter (2 Zoll) und wäscht sofort sorgfältig mit wenig

Wasser aus. Das Filtrat wird in einem kleinen Becherglase aufgefangen. Nachdem man sich durch einen Tropfen kohlensauren Ammons überzeugt hat, dass kein Kalk mehr in Lösung ist, dampft man auf dem Wasserbad in einer tarirten Platinschale ein, in welcher die Alkalien gewogen werden sollen. Die Schale fasse etwa 60 CC. und werde während des Eindampfens nie über $^2/_3$ gefüllt.

Nachdem das Filtrat zur Trockne gebracht ist, wird die Schale auf einem geeigneten Träger sehr gelinde erhitzt, um den Salmiak zu verflüchtigen, wobei es sich empfiehlt die Schale mit einem dünnen Platinblech zu bedecken, um jede Möglichkeit eines Verlustes durch Verknistern des Salzes zu vermeiden. Nachdem der Salmiak durch allmähliche Steigerung der Hitze fortgetrieben, erhitzt man die Schale bei abgenommenem Deckel zu einer Temperatur etwas unter der Rothgluth (den Deckel kann man leicht durch Erhitzen über der Lampe von etwa daran verdichtetem Salmiak reinigen). Die Schale wird jetzt wieder bedeckt und nach genügendem Verkühlen, jedoch bevor sie vollkommen kalt geworden ist, auf die Wage gebracht. Die Wägung, welche, wenn Chlorlithium vorhanden ist, sehr rasch vorgenommen werden muss, ergibt die in dem Mineral enthaltenen Alkalien als Chloride.

Häufig sind diese Chloride durch etwas Kohle, die von gewissen Bestandtheilen des kohlensauren Ammons stammt, mehr oder weniger gefärbt. Die Menge dieser Kohle ist jedoch in der Regel äusserst gering, so dass sie die Genauigkeit der Analyse nicht im Mindesten beeinträchtigt. Bei Auswahl eines reinen kohlensauren Ammons für analytische Zwecke nehme man solche Sorten, welche sich am Lichte nicht färben.

Der Verf. bemerkt noch, dass wenn auch die gelieferte Beschreibung der Details seines Verfahrens lang erscheine, so sei die Zeit, welche eine Analyse in Anspruch nehme, desto kürzer, und es seien die nöthigen Vorsichtsmaassregeln so einfach, dass er die Resultate, welche selbst von Anfängern in der chemischen Analyse bei der Bestimmung der Alkalien erhalten wurden, sehr viel zuverlässiger und in höherem Grade übereinstimmend gefunden habe, als bei der Bestimmung irgend eines anderen Bestandtheils der Mineralien. Gute Alkalibestimmungen sollen sich nach dieser Methode in drei Stunden und in noch kürzerer Zeit, vom Beginn der Arbeit an gerechnet, ausführen lassen, falls man das Abdampfen durch directes Erhitzen beschleunigt, wozu jedoch grössere Aufmerksamkeit erforderlich sei.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Salpetersorten erhitzt A. Wagner *) den Salpeter mit überschüssigem geglühtem Chromoxyd und kohlensaurem Natron bei Abschluss der Luft, bestimmt in dem Rückstande die gebildete Chromsäure nach H. Rose durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul etc. und berechnet die Salpetersäuremenge nach der Voraussetzung, dass dieselbe bei dem Process in Stickoxyd verwandelt worden sei. Verf. ist der Ansicht, diese Methode besitze besonders für technische Zwecke den Vortheil, dass nach derselben selbst von weniger geübten Händen völlige Genauigkeit erzielt werden konnte.

Er wendet dabei eine ungefähr 10 Centimeter lange Röhre von Kaliglas an, wie solche für den Apparat von Marsh üblich sind, von etwa 7^{mm} Durchmesser im Lichten. Auf der einen Seite wird diese Röhre etwas ausgezogen, um einen Kautschukschlauch befestigen zu können, auf der anderen Seite glatt abgeschnitten, so dass sich eine rechtwinkelig gebogene enge Glasröhre mittels eines durchbohrten Stopfens einfügen lässt. Nachdem die weitere Röhre mit dem innigen Gemenge der genau abgewogenen Salpeterprobe — 0,3 bis 0,4 Grm. Salpeter, ungef. 3 Grm. Chromoxyd und ungef. 1 Grm. kohlensaurem Natron — gefüllt worden ist, wird ihre ausgezogene Seite mit einem Kohlensäure-Entwickelungsapparate verbunden, das andere Ende mit dem Stopfen versehen und das abwärts gebogene Ende der engeren Glasröhre, wegen des Verschlusses gegen die äussere Luft, einige Linien tief in Wasser getaucht. Ist die atmosphärische Luft aus dem Apparate durch die Kohlensäure vollständig verdrängt worden, so wird die Röhre mit der Substanz 8 bis 10 Minuten durch untergestellte Gasflammen oder etliche herumgelegte glühende Kohlen erhitzt, während fortwährend ein langsamer Strom von Kohlensäure, welcher das gebildete Stickoxyd mit fortführt, hindurchzieht. Auch während des Erkaltens wird der Kohlensäurestrom nicht unterbrochen.

Der Rückstand wird dann mit warmem Wasser behandelt, wobei sich das chromsaure Alkali — und in Folge des überschüssigen kohlensauren Natrons auch etwas Chromoxyd — auflöst, die Lösung mit Salpetersäure äusserst schwach angesäuert, gelinde erwärmt und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Nach dem Absitzen wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit verdünnter Quecksilberlösung ausgewaschen, getrocknet, zuerst vorsichtig im bedeckten Tiegel bei

---

*) Dingler, polyt. Journ. Bd. 200, p. 120.

langsam vergrösserter Flamme erhitzt, schliesslich heftig geglüht, das Chromoxyd gewogen und aus dessen Gewicht die Salpetersäure berechnet.

Der Verf. bemerkt noch, dass das Verhältniss von 3 Gewichtstheilen Chromoxyd zu höchstens 1 Gewichtstheil kohlensaurem Natron gewählt wurde, um ein Zusammenschmelzen der Masse zu verhindern, sowie, dass die Anwesenheit grösserer Mengen von organischen Substanzen selbstverständlich vermieden werden müsse.

Beleganalysen:

Salpetermenge in Grm.	Gefundenes Chromoxyd in Grm.	Salpetersäure in Grm. Gefunden.	Salpetersäure in Grm. Berechnet.
0,4	0,301	0,2127	0,2138
0,3	0,225	0,1590	0,1604.

Selbstverständlich kann man auch die Glasröhre, anstatt sie mit einem Kohlensäure-Entwickelungsapparate zu verbinden, hinten zuschmelzen und eine etliche Centimeter lange Schicht doppelt kohlensaures Natron, dann erst das Gemenge von salpetersaurem Salz, Chromoxyd und kohlensaurem Natron eintragen, und hierauf durch geeignetes Erhitzen des doppelt kohlensauren Natrons zuerst die Luft aus dem Apparate verdrängen, fortan aber für beständige Entwickelung von Kohlensäure während des Erhitzens und Erkaltens der Substanz Sorge tragen.

Für solche technische Zwecke, bei denen es nicht auf grosse Genauigkeit ankommt, kann man sich bei der Ausführung der beschriebenen Methode auch eines kleinen Schmelztiegels bedienen. Der Boden desselben wird mit doppelt kohlensaurem Natron bedeckt; hierauf bringt man das Gemenge von salpetersaurem Salz, Chromoxyd und kohlensaurem Natron und füllt den Tiegel vollständig mit doppelt kohlensaurem Natron an. Schliesslich wird ein mit Lehm oder Thon gut verstrichener Deckel so auf den Tiegel aufgesetzt, dass nur eine ganz feine Oeffnung zum Entweichen der Gase bleibt. Der Tiegel wird nun zuerst durch eine kleine Flamme von unten erhitzt zur Zersetzung des am Boden befindlichen doppelt kohlensauren Natrons. Hierauf gibt man 5 bis 8 Minuten lang stärkere Flamme. Während des Erkaltens wird dann die erwähnte Oeffnung mit Lehm verstopft. Das Resultat fällt nach letzterer Art übrigens leicht etwas zu hoch aus.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Neue Reaction auf Alkohol. Berthelot*) empfiehlt als neues Reagens auf Alkohol das Chlorbenzoyl ($C_7 H_5 O, Cl$), welches sich mit kaltem, ja selbst mit mässig warmem Wasser nur langsam zersetzt, schnell aber sobald dem Wasser auch nur geringe Mengen vom Alkohol beigemischt sind. In letzterem Falle bildet sich Benzoëäther, welcher in dem überschüssigen Chlorbenzoyl gelöst bleibt. Erwärmt man darauf einen Tropfen dieser Mischung mit einer wässerigen Kalilösung, so wird das Chlorbenzoyl rasch zersetzt, nicht aber der Aether. Die Reaction soll sehr auffallend sein, wenn man 20—25 CC. Wasser, welche 1 Proc. Alkohol enthalten, zu dem Versuch verwendet, ja selbst bei 1 pro mille Alkohol tritt der characteristische Geruch des Aethers noch deutlich hervor, wenn man einige CC. der fraglichen Flüssigkeit der angegebenen Behandlung unterwirft. Die Reaction hat den Vorzug selbst kleine Mengen von Alkohol in kürzester Zeit ohne vorherige Destillation nachzuweisen.

Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper. Ein sehr empfindliches Reagens auf Phenol etc. fand H. Landolt **) im Bromwasser, welches im Ueberschuss zu einer verdünnten wässerigen Phenollösung zugesetzt, sogleich einen gelblich weissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet anfangs die Fällung. Versuche mit titrirten Lösungen von reinem krystallisirtem Phenol haben ergeben, dass wenn im Liter 0,0229 Grm. oder 1 Theil Phenol auf 43700 Theile Wasser enthalten sind, mit Bromwasser noch eine sehr deutliche Trübung entsteht. Bei 1 Theil Phenol auf 54600 Theile Wasser entsteht keine Fällung mehr, dagegen zeigt sich nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag. Ein solcher trat auch noch bei einer Lösung von 1 Theil Phenol zu 57100 Theilen Wasser auf. Die äusserste Grenze für die bekannte Eisenchloridreaction liegt bei einem Gehalt von 1 Th. Phenol in 2100 Th. Wasser, hier sieht man aber die blauviolette Farbe nur noch bei der

*) Compt. rend. Tome 73, p. 496.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 4, p. 770.

Betrachtung dicker Schichten. Empfindlicher ist der Geruch des Phenols, der eben noch bei einer Lösung von 1 Theil in 2800 Theilen Wasser wahrgenommen werden konnte. Bei der doppelten Verdünnung war aller Geruch verschwunden, dagegen gab Bromwasser noch eine sehr starke Fällung. Die von Lex*) angegebene Reaction liess noch 1 Theil Phenol in 7000 Theilen Wasser entdecken. Weitere Bestimmungen haben den Beweis geliefert, dass das Bromwasser auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols dienen kann.

Schwache Niederschläge von Tribromphenol lösen sich in Kali, Natron und Ammon und werden durch Zusatz von Salzsäure nicht wieder ausgefällt. Ebenso verschwinden sie bei directem Zusatz von Salzsäure; hat man daher stark saure Flüssigkeiten zu prüfen, so müssen sie vorher annähernd neutralisirt werden. Stärkere Niederschläge lösen sich in Alkali gewöhnlich nicht ganz klar und bei Zusatz von Säure erfolgt wieder Fällung.

Das sicherste Mittel um zu erkennen, ob ein durch Bromwasser erhaltener Niederschlag von Phenol herrührt, besteht darin, dass man denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einem Reagensrohr mit etwas Natriumamalgam und Wasser schwach erwärmt und schüttelt. Wird dann die Flüssigkeit in ein Schälchen abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt der characteristische Geruch des freien Phenols auf und zugleich scheidet sich dasselbe in öligen Tröpfchen ab.

Sind höchst geringe Spuren von Phenol nachzuweisen, z. B. in einem Brunnenwasser, welches auf eine schwache Beimengung von Gaswasser zu prüfen ist, so wird eine grössere Menge Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen und die zuerst übergehenden Portionen mit Bromwasser versetzt.

Die Reaction lässt sich ferner benutzen um im Urin Phenol nachzuweisen, dessen Vorkommen kürzlich Lieben**) wieder dargethan hat. Versetzt man Menschenharn direct mit überschüssigem Bromwasser, so entsteht gewöhnlich sofort eine Trübung und nach mehrstündigem Stehen sammelt sich am Boden des Gefässes ein bräunlicher flockiger Niederschlag. Wird derselbe gesammelt, gewaschen und der Behandlung mit Natriumamalgam unterworfen, so tritt der Geruch nach Phenol auf das

---

*) Diese Zeitschr. Bd. 10, p. 101.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-Bd. 7, p. 240.

unzweifelhafteste auf. 500 CC. Harn genügen um eine hinreichende Menge Niederschlag zu bekommen.

Gewisse Körper können zur Verwechselung mit Phenol Veranlassung geben. So gibt nach Hlasiwetz und Barth die wässerige Lösung von Paraoxybenzoësäure mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribromphenol. Die damit isomere Salicylsäure gibt zwar mit Bromwasser eine Fällung von Dibromsalicylsäure, aber beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam tritt, wie Landolt bemerkte, ebenfalls der Geruch nach Phenol auf. Ferner geben Kresol, Thymol und Guajacol, sowie wahrscheinlich noch andere zur Phenolgruppe gehörige Körper Fällungen, welche sich zum Theil dem Tribromphenol ähnlich verhalten. Hat man Grund diese letzteren Stoffe in der zu prüfenden Substanz zu vermuthen, so würde eine weitere Untersuchung, resp. Brombestimmung im Niederschlag erforderlich sein. Bromwasser gibt endlich noch mit einer Anzahl anderer Körper Fällungen, die aber durch die Behandlung mit Natriumamalgam sich sämmtlich leicht von Phenol unterscheiden lassen. So giebt Anilin, noch bei einer Verdünnung von 1 : 69000, einen fleischrothen Niederschlag von Tribromanilin. Die bekannte Reaction mit Chlorkalklösung ist weit weniger empfindlich, die Färbung ist bei einer Verdünnung von 1': 25300 kaum noch wahrnehmbar. Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich, in verdünnter Schwefelsäure, sowie in Natronlauge dagegen nicht. Beim Stehen, rascher durch Erwärmen, färbt er sich nach und nach dunkelroth.

In einer wässerigen Toluidinlösung entsteht durch Bromwasser ein anfangs gelblicher, später röthlich werdender Niederschlag, der in Salzsäure sich löst, in verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge dagegen unlöslich ist. Die Fällung ist eben sichtbar in einer Verdünnung von 1 : 6450, sie ist also weniger empfindlich als die Reaction auf Anilin.

Man erhält ferner bei einer Anzahl von Alkaloiden mit Bromwasser Fällungen, ähnlich wie solche auch bekanntlich durch Jodtinctur entstehen. So traten in nicht zu verdünnten Lösungen von Chinin, Chinidin, bei Cinchonin, Strychnin und Narcotin gelbe oder orangefarbene Niederschläge auf, welche in Salzsäure löslich, in Kali und Ammon unlöslich sind, wahrscheinlich Additionsproducte. Eine wässerige Nicotinlösung gibt auch bei starker Verdünnung einen orangerothen Niederschlag. Beim Stehen sondern sich gelbe ölige Tropfen ab, welche beim Kochen mit Wasser verschwinden. Die rückständige Flüssigkeit wird durch Bromwasser von Neuem gefällt. — Keine Niederschläge mit Bromwasser geben

nach Landolt's Prüfungen Hydrochinon, Pyrogallussäure, Gallussäure, Pikrinsäure, Bittermandelöl, Amygdalin, Cumarin, Hippursäure, Caffëin, Brucin. Morphin gibt anfangs einen weissen Niederschlag, der aber bald wieder verschwindet.

Chemisch reine Carbolsäure. Hamberg*) theilt Beobachtungen über chemisch reine Carbolsäure mit, die derselbe aus der Fabrik von F. C. Calverts und Bradford bei Manchester erhalten.

Die reine Carbolsäure (Calvert's Acid. carbolic. Nr. 1) bildet eine krystallinische Masse von farblosen, nadelförmigen Krystallen. Der Geruch ist kampherartig; an Steinkohlentheer nicht erinnernd. Spec. Gew. 1,066. Schmelzpunkt 40—41°. Sie erstarrt bei 39° und kocht bei 180—180,5°; löst sich bei 16—17° in 15 Theilen Wasser, ebenso bei 40° in 2 Vol. Ammon von 0,96 spec. Gewicht zu einer klaren Lösung, die bei 17—18° milchig wird.

Die unter dem Namen »Acid. carbol. cryst. medic. purissimum« s. g. reine Säure der Fabriken ist dem Aeussern nach auch ganz hübsch und farblos, aber von unangenehmem Geruch. Diese Säure fängt bei 26° an zu schmelzen und ist bei 34—35° vollständig flüssig. Bei der Destillation ging bei 176° eine farblose, leicht flüssige, übelriechende, bei 18—19° nicht erstarrende Flüssigkeit über. Das bei 180—183° Uebergehende erstarrte sogleich, das bei 183—191° blieb flüssig, je nach dem zunehmenden Gehalt an Kresol und anderen Homologen. Die Verunreinigungen wurden zu etwa 20 Proc. geschätzt. 1 Theil der Säure löste sich nicht klar in 20 Theilen Wasser, auch nicht in 2 Vol. Ammon von 0,96 spec. Gew. — Nach angestellten Versuchen mit Thieren scheinen die flüchtigeren übelriechenden Verunreinigungen der Carbolsäure die schädlichen Wirkungen auf den Organismus auszuüben. Jedenfalls ist für medicinische Zwecke die Reinheit der Säure von grosser Wichtigkeit.

Neue Reaction auf Sarkin (Hypoxanthin). Sarkin gibt wie Weidel**) gefunden eine Farbenreaction, die etwas Characteristisches hat und die unter Umständen mit zur Erkennung dieses interessanten Körpers benutzt werden kann. Erwärmt man nämlich kleine Mengen von Sarkin mit frischem Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, so lange bis die schwache Gasentwicklung, die sich einstellt, aufgehört hat, verdampft dann vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockne und setzt den weissen

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 4, p. 751.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 158, p. 365.

Rückstand unter einer Glocke einer Ammoniakatmosphäre aus, so färbt sich derselbe in kurzer Zeit dunkelrosenroth. Weidel beobachtete diese Reaction zuerst bei der neuen von ihm in Liebig'schem Fleischextract aufgefundenen und Carnin genannten Base. Allein da das Carnin bei der angegebenen Behandlung, bei der Einwirkung von Brom oder Chlor, zunächst in Sarkin übergeht, so ist es klar, dass die obige Reaction allein auf Rechnung des Sarkins kommt.

Das Carnin unterscheidet sich von dem Sarkin durch den Mehrgehalt der Atomgruppe der Essigsäure.

$$\begin{array}{rcl} \text{Carnin} & = & C_7\,H_8\,N_4\,O_3 \\ \text{Sarkin} & = & C_5\,H_4\,N_4\,O. \\ \hline \text{Differenz} & = & C_2\,H_4\quad O_2. \end{array}$$

Die Umsetzung des Carnins in Sarkin durch Brom scheint nach folgender Gleichung zu erfolgen:

$$C_7\,H_8\,N_4\,O_3 + Br_2 = C_5\,H_4\,N_4\,O.\ H\,Br + C\,H_3\,Br + CO_2.$$

Von der Formel des Theobromins ($C_7\,H_8\,N_4\,O_2$) unterscheidet sich das Carnin nur durch den Mehrgehalt von 1 At. O.

Modificirte Pettenkofer'sche Probe zum Nachweis der Gallensäuren im Harn. Taucht man nach den Untersuchungen von G. Strassburg*) ein Stück Filtrirpapier in den Harn, welcher auf Gallensäuren geprüft werden soll und der vorher mit etwas Rohrzucker versetzt ist, ein, zieht dasselbe wieder heraus und lässt trocknen, so entsteht, wenn man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen reine conc. Schwefelsäure auf dieses mit dem Harn imprägnirte Papier bringt und etwas abfliessen lässt, nach etwa $^1/_4$ Minute eine besonders im durchfallenden Lichte kräftig hervortretende schöne violette Färbung. Diese Methode ist so genau, dass selbst bei 0,00003 Grm. Gallensäuren die Reaction auf's Schönste eintritt. Verf. wählte als Probe von den Gallensäuren die Glycocholsäure, wovon eine 2 procentige Lösung dargestellt wurde. Nachdem von dieser Lösung 1 CC. abgemessen und in ein Becherglas gebracht war, wurde ein wenig Rohrzucker und 10 CC. normaler Harn zugemischt. Ein eingetauchtes Stück Filtrirpapier zeigte nach dem Trocknen, mit conc. Schwefelsäure befeuchtet, die Reaction auf's Schönste. Bei Zusatz von 20, 30, 40, ja selbst 50 CC. Urin zu 1 CC. der 2 procentigen Glycocholsäurelösung blieb die Reaction nicht aus,

*) Archiv d. Physiolog. Bd. 4, p. 461.

wohl aber bei einem Zusatz von 65—70 CC. Harn. Normaler Harn, in der angegebenen Weise behandelt, gab die Reaction nicht. Es trat wohl bei Zusatz einer grösseren Quantität Rohrzucker eine röthliche oder bräunliche Färbung ein, die jedoch nicht mit der Pettenkofer'schen Reaction verwechselt werden konnte.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung des Krystallwassers im Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungs-Apparat. A. Schröder *) hat die Beobachtung gemacht, dass bei der Dampfdichtebestimmung der Krystallwassergehalt der Verbindung die Bestimmung nicht stört. Schröder macht von dieser Erfahrung Gebrauch zur Bestimmung des Krystallwassers im Hofmann'schen Apparat. Sämmtliche krystallwasserhaltige Salze geben, in die Leere des Apparats gebracht, bei höherer Temperatur ihr Wasser aus. Das Volum des Wassergases, der Druck, welcher auf ihm lastet, die Temperatur sind die Daten, welche in bekannter leicht auszuführender Rechnung die Bestimmung der absoluten Menge des Wassers in der angewendeten Quantität Substanz ermöglichen. Eine neue Art der Wasserbestimmung in anorganischen und organischen Salzen, welche unter besonderen Umständen Anwendung finden könnte, ist hiermit gegeben. Die von Schröder gelieferten Belegzahlen stimmen mit den berechneten vorzüglich überein.

Salze, die in höherer Temperatur als 185° C. den letzten Rest ihres Wassergehaltes erst abgeben, lassen nach dieser Methode nur das bis zu 185° C. verdampfende Wasser erkennen, sind also nur mit Berücksichtigung dieses Umstandes nach dieser Methode zu untersuchen.

Kupfersulfat:

Rechnung		
(5 Mol. Wasser)	(4 Molec. Wasser).	Versuch
36,13	28,91	28,73.

Schröder theilt schliesslich noch einige die Dampfdichtebestimmung betreffende Beobachtungen mit. Der Siedepunkt von Körpern, deren Dampfdichte im Anilindampf ermittelt werden soll, darf bis zu 270° C. steigen. Cumarin, Siedepunkt 270° C., wurde auf seine Dampf-

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 4, p. 471.

dichte im Anilindampf untersucht. Gefunden 74,28. Berechnet 73,00. In gleicher Weise ist im Wasserdampf die Dampfdichte von Körpern noch zu bestimmen, deren Siedepunkt 182⁰ C. nicht übersteigt. Ein derartiger Versuch mit 0,0059 Grm. reinen, bei 181,5⁰ C. siedenden Anilins ergab eine Dichte von 46,02; ein gleicher mit 0,0122 Grm. angestellter Versuch führte zu dem Werth 46,07; Rechnung 46,5. Eine Quantität von 0,0183 Grm. erwies sich als zu gross um noch völlig zu verdampfen. Der Druck wurde ein zu hoher, die gefundene Dampfdichte fiel zu hoch aus. — Diese letzten Versuche zeigen wie ausserordentlich kleine Mengen Substanz genügen, um bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere noch brauchbare Resultate zu erhalten.

Volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen. Im Jahre 1864 schliesst H. Schiff seine erste Abhandlung über die Producte der Einwirkung der Aldehyde auf Ammoniakbasen mit den Worten: »Bei Einwirkung der Aldehyde auf organische Basen wird sämmtlicher noch ersetzbare Wasserstoff durch die Aldehydresidua ersetzt, und es ist diese Reaction sehr wohl anwendbar, um mit einem einzigen Versuch die Anzahl noch vorhandener typischer Wasserstoffe kennen zu lernen. Die Ausführung des Versuchs kann mittelst eines Titrirverfahrens geschehen». Schiff*) gibt jetzt eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens.

Die Einwirkung der Aldehyde auf primäre und secundäre Amine erfolgt, wie der Verf. früher dargethan, nach den allgemeinen Gleichungen:

$$(R'.NH_2) + \text{Є}n\,Hm\,\Theta = H_2\Theta + (R.N.\text{Є}n\,Hm) \text{ und}$$

$$\begin{matrix} R_2.NH \\ R_2.NH \end{matrix} + \text{Є}n\,Hm\,\Theta = H_2\Theta + \left.\begin{matrix} R_2.N \\ R_2.N \end{matrix}\right\} \text{Є}n\,Hm.$$

Diese Reactionen vollziehen sich bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur so vollständig, dass in einzelnen Fällen das ausgeschiedene Wasser bis auf ein Geringes der berechneten Menge entsprach. Nicht alle Aldehyde gehen mit gleicher Leichtigkeit in diese Reaction ein. Das geeignetste ist das Oenanthaldehyd, dessen Dichtigkeit Schiff bei 13⁰ zu 0,8257 gefunden, wonach sich das Molecularvolum zu 139 berechnet. — 139 Volum. Oenanthol scheiden also nach obigen Gleichungen zwei Atome Wasserstoff in der Form von Wasser ab, 0,7 CC.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 159, p. 158.

entspricht also 0,01 Grm. H. Wägt man das Moleculargewicht einer Base oder dessen Multiplum in Centigrammen ab, so geben je 0,7 CC. der zur vollständigen Reaction verbrauchten Oenantholmenge ein Atom typischen Wassersoff an. Löst man 69,5 CC. Oenanthol in Benzin zu 100 CC., so entspricht jeder CC. einem Centigramm typischen Wasserstoffs.

Ausführung des Versuchs. In einem kleinen Reagenscylinder wägt man 2—4 Grm. der Base ab, löst dieselbe in dem 2—3fachen Volum Benzin, fügt einige Gramme geschmolzenes Chlorcalcium in erbsengrossen Stückchen zu und lässt nun das Oenanthol oder dessen Lösung in Benzin aus einer in $^1/_{50}$ CC. getheilten Bürette tropfenweise zufliessen. Jeder Tropfen bringt durch Wasserausscheidung eine starke Trübung hervor, welche durch das Chlorcalcium bei schwachem Schütteln sogleich beseitigt wird. Sobald das Oenanthol keine Trübung mehr bewirkt, ist der Versuch beendigt. Schiff hat derartige Bestimmungen mit Amylamin, Diamylamin, Anilin, Toluidin, Aethylanilin, Naphtylamin und Toluylendiamin ausgeführt; die als Belege mitgetheilten Zahlen stimmen mit den berechneten sehr gut überein.

Dieselbe Reaction kann auch zur annähernden Analyse von Gemengen zweier Basen benutzt werden, so z. B. von Anilin und Toluidin, von Gemengen substituirter Basen, wie sie bei Einwirkung von Alkoholjodüren auf basische Amine erhalten werden. In dieser Weise kann die Reaction bei Reinigungen und bei fractionirten Destillationen nützliche Verwendung finden. Als Beleg liefert Schiff die Fractionirung eines Gemenges etwa gleicher Volume von Aethylanilin und Diäthylanilin, in welchem Falle das verbrauchte Oenanthol selbstverständlich die vorhandene Menge von Aethylanilin angibt. Das gleiche Verfahren kann zur Prüfung der Reinheit organischer Basen verwendet werden. Man wird z. B. finden, dass käufliches Toluylendiamin und Naphtylamin sehr unreine Präparate sind.

Schiff macht noch auf einige wesentliche Vorsichtsmaassregeln aufmerksam. Wendet man die Base ohne Zusatz von Benzin an und fügt derselben das gewöhnliche schwammig eingetrocknete Chlorcalcium zu, so imbibirt sich letzteres mit der Base und diese wird dann zum Theil der Einwirkung des Oenanthols entzogen, so dass die Resultate falsch ausfallen. Auch bei Mitanwendung von Benzin macht sich dieser Einfluss des schwammigen Chlorcalciums noch geltend, daher nur geschmolzenes

verwendet werden darf. Bringt man das geschmolzene Chlorcalcium in die Benzinlösung, so umkleidet es sich mit dieser letzteren und die Wasserabsorption erfolgt dann sehr langsam, da man die Flüssigkeit, um Verluste zu vermeiden, nicht stark umschütteln darf. Setzt man aber zuerst einige Tropfen Oenanthol zu, so dass Wasserausscheidung erfolgt, und bringt nun erst das geschmolzene Chlorcalcium in die Flüssigkeit, so umkleidet sich dieses sogleich mit einer Wasserschicht und die weitere Wasserabsorption erfolgt dann bei schwach rotirender Bewegung mit Leichtigkeit. Lässt man aus der Bürette einige Tropfen Oenanthol auf die Benzinlösung fallen, so bildet sich immer eine trübe Schicht, selbst dann wenn Oenanthol in Ueberschuss in der Mischung vorhanden ist, gerade wie wenn man Weingeist auf Wasser, oder Benzin auf Weingeist schichtet. Man darf sich durch diese Trübung nicht irre machen lassen nnd man muss die durch Wasserausscheidung hervorgebrachte Trübung erst beurtheilen, wenn sich das Oenanthol nach schwachem Schütteln mit dem oberen Theil der Benzinlösung gemischt hat.

Die Methode kann jedenfalls auf alle primären und secundären Monamine und Diamine von ausgesprochenem basischem Character ausgedehnt werden. Was Triamine betrifft, so hatte Schiff bis jetzt nur Gelegenheit die Reactionen des Rosanilins zu studiren und da zeigte es sich, dass bei Einwirkung des Oenanthols nur zwei Wasserstoffatome mit Leichtigkeit vertreten werden, während die Vertretung des dritten, welches die Verkettung zweier Rosanilinmolecüle bewirkt, unter Umständen erfolgt, welche eine volumetrische Bestimmung nicht mehr zulassen. Die Anwendbarkeit der Methode beschränkt sich daher zunächst auf Mono- und Diamine, namentlich auf erstere. Es wäre übrigens noch zu untersuchen, wie sich Oenanthol gegen Amine von den Typen

$N_2 \left\{ \begin{matrix} R''' \\ H_3 \end{matrix} \right.$ und $N_2 \left\{ \begin{matrix} R'' \\ R' \\ H_3 \end{matrix} \right.$ verhält, und Schiff ersucht daher Chemiker, die sich im Besitz solcher Basen befinden, die fragliche Lücke auszufüllen.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Ueber die quantitative Bestimmung der organischen Substanz und der Salpetersäure im Trinkwasser. A. Müller*) verdampft für diesen Zweck das Wasser mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron zur Trockne, digerirt den Rückstand mit heissem Wasser, filtrirt und wäscht den Filterinhalt gut aus. Derselbe enthält die erdartigen Bestandtheile des Wassers nebst Kieselsäure und Phosphorsäure, aber nur Spuren organischer Materien, während (nahezu) die ganze Menge der letzteren in das Filtrat übergegangen ist. Letzteres wird mit Salzsäure genau neutralisirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 115 bis 120^0 getrocknet, gewogen und zuerst für sich zur Zerstörung der organischen Substanz und sodann nach Zusatz von doppelt chromsaurem Kali zur Austreibung der Salpetersäure geglüht.

G. C. Wittstein**) erhebt hiergegen den Einwand, dass der erste Glühverlust die Menge der organischen Substanz nur dann richtig angeben könne, wenn das Wasser keine Salpetersäure enthalte. Da aber fast kein Trinkwasser von dieser Säure frei sei, so würden fast immer zwei Fehler auftreten. Je nach den bezüglichen Mengen von organischer Substanz und Salpetersäure werde die erstere gänzlich oder theilweise durch den Sauerstoff der letzteren verbrannt, und an die Stelle des salpetersauren Salzes treten entweder kohlensaures oder salpetrigsaures Salz oder beide. Der erste Glühverlust liefere daher zuviel organische Substanz und der zweite zu wenig Salpetersäure.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, Nr. 13.

**) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. durch Dingler's polytechn. Journal Bd. 200, p. 123.

Wittstein hat daher folgende Abänderung des Verfahrens getroffen, und in seinem Laboratorium ausführen lassen.

1500 Grm. des Wassers wurden mit 20 Grm. krystallisirten kohlensauren Natrons bis auf ein paar Unzen Rückstand verdunstet, filtrirt, gewaschen, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, eingetrocknet, die Salzmasse fein gerieben, bei 115 bis 120^0 getrocknet, gewogen, zum schwachen Glühen erhitzt und nach vollständiger Zerstörung der organischen Substanz wieder gewogen. — Beim Beginn des stärkeren Erhitzens nahm die Salzmasse eine bräunliche Farbe an, letztere verschwand jedoch so rasch wieder, dass daraus schon auf den verbrennenden Einfluss eines salpetersauren Salzes geschlossen werden konnte. Einen weiteren Beweis, dass ein solches Salz vorlag, lieferte die nunmehrige alkalische Reaction des Glührückstandes. Der durch das Glühen entstandene Gewichtsverlust, 0,098 Grm. war mithin nicht der richtige Ausdruck für die Quantität der in $1^1/_2$ Liter des Wassers befindlichen organischen Materie, sondern gab zu viel davon an.

Verf. löste nun das Salz in Wasser, ersetzte durch genaue Neutralisation der Lösung mit reiner Salpetersäure die durch Einwirkung der organischen Materie zerstörte Menge Salpetersäure, trocknete wieder ein, fügte etwa den dritten Theil des Gewichtes des Salzes (genau gewogenes) feines Quarzpulver hinzu, entwässerte bei 120^0, wog, glühte eine Viertelstunde lang und wog wieder. Der hierbei auftretende Gewichtsverlust betrug 0,207 Grm. und zeigte die ganze Menge der in $1^1/_2$ Liter Wasser enthaltenen Salpetersäure.

Wird von der Summe des Gewichtes des Quarzpulvers und des zuerst bei 120^0 getrockneten Salzes das Gewicht des auch bei 120^0 getrockneten Gemenges von Salz und Quarzpulver abgezogen, so liefert die Differenz die gesuchte Menge organischer Substanz.

In dem angezogenen Falle betrugen die Gewichte des zuerst bei

120^0 getrockneten Salzes	8,785	Grm.
des Quarzpulvers	2,345	«
Summe .	11,130	Grm.
davon ab Gemenge von Salz und Quarzpulver	11,045	«
organische Substanz	0,085	Grm.

Ueber die Unbrauchbarkeit des schwefelsauren Eisenoxydulammons zur Chlorometrie. E. Biltz*) macht darauf aufmerksam, dass

*) Archiv d. Pharm. [II] Bd. 146, p. 97.

man bei der Prüfung des Chlorwassers auf seinen Gehalt nicht das schwefelsaure Eisenoxydulammon anwenden dürfe, wie es hin und wieder, unter Anderem auch von der preussischen Pharmacopöe, vorgeschrieben ist, weil ein Theil des Chlors durch die Zersetzung des Ammons in Anspruch genommen würde. Als der Verf. 25 CC. eines Chlorwassers von 0,428 Proc. Chlorgehalt bei einem Versuche zu einer Lösung von 1 Grm. des Eisendoppelsalzes und bei einem andern zu einer Lösung der äquivalenten Menge Eisenvitriols, 0,709 Grm. hinzufügte, fand er, dass nach der vollendeten Einwirkung im erstern Falle der Eisenoxydulgehalt noch nicht völlig oxydirt, also auch kein freies Chlor mehr disponibel, im letztern Falle dagegen ein ziemlich starker Ueberschuss von Chlor vorhanden war. Da nun 1 Grm. Doppelsalz 0,0905 Grm. Chlor entsprechen, so würden bei dem Versuche noch nicht 0,362 Proc. Chlor gefunden sein. Bei einiger Aufmerksamkeit gelingt es auch unschwer die bei der Einwirkung des Chlors auf das Doppelsalz eintretende Stickstoffgasentwicklung deutlich wahrzunehmen. In der Ruhe setzen sich grössere Gasblasen an die Wände des Glases und bei zweckmässiger Bewegung des Operationsgefässes ist die Gasentwicklung so deutlich, dass die Flüssigkeit einen Augenblick zu moussiren scheint und von den feinen Gasbläschen förmlich trübe wird. Am auffallendsten ist die Differenz, wenn man das Doppelsalz in Substanz verwendet. Verf. hat Chlorwasser von 0,520, von 0,549, ja von 0,612 Proc. Chlorgehalt angewandt, ohne dass 25 CC. dieser Flüssigkeiten 1 Grm. des Eisendoppelsalzes so vollständig zu oxydiren vermocht hätten, dass Chamäleonlösung kein Eisenoxydul mehr anzeigte. Bei Anwendung von Lösungen des Doppelsalzes gestalten sich die Verhältnisse zwar günstiger, allein das Ergebniss weicht auch in diesem Falle noch sehr bedeutend von der Wahrheit ab und die Differenz wird keineswegs etwa constant, sondern sie schwankt sehr bedeutend, je nachdem man viel oder wenig Wasser zur Lösung nimmt. Wenn 1 Grm. des Doppelsalzes in 5 bis 10 Grm. Wasser gelöst war, wurden noch die besten Resultate erhalten. Dieselben wiesen durchschnittlich einen Verlust von $^1/_9$ des vorhandenen Chlors nach, während bei grösserer Verdünnung der Verlust beinahe den vierten Theil betrug.

Die Prüfung des Chlorwassers mit Eisenvitriol gibt auch nach dem Verf. sehr zuverlässige Resultate, doch nur in von Anfang an saurer Lösung, während namentlich in alkalischer Lösung das ausgeschiedene Eisenoxydul sich beim Schütteln mit Luft zu leicht oxydirt und diese

Oxydation irrthümlich als Wirkung des Chlors in Rechnung kommen würde.

Bestimmung des Zinks auf galvanisirtem Eisen. Nach Thomas J. P. Bruce Warren*) existirt das Zink auf dem galvanisirten Eisen in zwei verschiedenen Zuständen, ein Theil desselben bildet eine wirkliche Legirung mit dem Eisen und der andere Theil hängt nur mechanisch mit dieser Legirung zusammen. Nur der erstere Theil ist eigentlich zum Schutze des Eisens nothwendig, er kann durch Quecksilber nicht von dem Eisen entfernt werden, nimmt aber $^{11}/_{7}$ seines Gewichtes an Quecksilber auf, was er beim Erhitzen wieder verliert. Das nicht legirte Zink lässt sich durch Quecksilber vollständig entfernen. Um diese beiden Mengen des Zinkes zu bestimmen, reinigt man ein gewogenes Stück galvanisirten Eisens mit verdünnter Schwefelsäure, taucht es 4 bis 8 Stunden lang in Quecksilber, reibt es mit weichem Leder sorgfältig ab, wägt es, erhitzt es in einer nicht oxydirenden Flamme und wägt wieder. Die Differenz zwischen der ersten und dritten Wägung gibt dann die nicht legirte Zinkmenge und $^{7}/_{11}$ der Differenz zwischen der zweiten und dritten Wägung geben die legirte Zinkmenge an. Da überhaupt nicht mit Zink bedeckte Stellen des Eisens das Quecksilber gar nicht aufnehmen, so treten bei der angegebenen Methode gleichzeitig die fehlerhaften Stellen des Ueberzugs hervor.

Zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen. A. H. Elliot**) empfiehlt für diesen Zweck das Eisen in verdünnter Salzsäure (1 Thl. concentrirte Säure auf 2 Thl. Wasser) zu lösen, den Schwefelwasserstoff in reiner Natronlauge (1 Thl. Natron aus Natrium bereitet auf 5 Thl. Wasser) aufzufangen und darin, nach dem Verdünnen und Ansäuern mit Salzsäure jodometrisch zu bestimmen. Für letzteren Zweck verwendet der Verf. eine Lösung von 5 Grm. Jod und etwa 7 Grm. Jodkalium in 1 Liter Wasser, deren Titer mit Hülfe einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (etwa 25 Grm. Salz im Liter) auf eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali (4,92 Grm. des reinen geschmolzenen Salzes in 1 Liter Wasser, so dass 1 CC. 0,0127 Grm. Jod entspricht) gestellt wird. — Phosphorwasserstoff wird, wie der Verf. sich durch directe Versuche überzeugt hat, von der Natronlauge nicht absorbirt. — Ueber

*) Journ. of the chem. soc. [II] Bd. 9, p. 161.
**) Chem. News Bd. 23, p. 61.

die weiteren Specialitäten, welche der Verf. bezüglich der Ausführung des Verfahrens etc. beibringt, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Zur Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen scheidet F. Kessler*) das Eisen aus einer Lösung, welche dasselbe als Chlorür enthält, nebst den begleitenden Metallen durch Ferrocyankalium aus und fällt aus dem Filtrate die Phosphorsäure in Form ihres Ammonmagnesiasalzes.

Da der abzufiltrirende Niederschlag, wenn auch nicht in dem Grade wie Berlinerblau, doch sehr voluminös ist, so empfiehlt der Verf. nur die Hälfte des Filtrates zur Bestimmung der Phosphorsäure zu benutzen. Nimmt man an, das Metall enthalte 1 Proc. Phosphor, so muss man 2,793 Grm. desselben auflösen, um 0,1 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia zu erhalten, und wenn man nur die Hälfte des Filtrates zur Fällung der Phosphorsäure benutzen will, ist es zweckmässig etwa die doppelte Menge des Metalls anzuwenden. 5,6 Grm. Roheisen erfordern zur Fällung 42 Grm. krystallisirtes Ferrocyankalium und bilden einen Niederschlag, der abgesehen von dem chemisch gebundenen Wasser 34 Grm. wiegt, dessen Volumen also bei Abmessung der Hälfte der Flüssigkeitsmenge in Rechnung gezogen werden muss. 11 Grm. weichen Eisendrahts in Salzsäure aufgelöst und die Lösung auf 500 CC. verdünnt, lieferten eine Flüssigkeit von 1,055 spec. Gew., 84 Grm. Ferrocyankalium gelöst und bis zu 500 CC. verdünnt, eine solche von 1,093 spec. Gew. Als der Verf. 250 CC. der erstern mit ebensoviel der letztern Lösung vermischte, fand er das Volumen der Mischung 505 CC. betragend, und die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte ein spec. Gew. von 1,033, woraus sich die Flüssigkeitsmenge $= 250 \,.\, 1,055 + 250 \,.\, 1,093 - 34 = 503$ Grm. und das Volumen des Niederschlags $= 505 - \frac{503}{1,033} = 18$ CC. berechnen liess.

Um daher bei Anwendung von 250 CC. Filtrat die Hälfte der Phosphorsäure in Lösung zu erhalten, muss man die Gesammtmenge des Gemisches auf 518 CC. bringen. Der Verf. empfiehlt, je nach dem Grade der Reinheit des Metalls auf 517,5 bis 518,5 CC. aufzufüllen. Er bedient sich absichtlich des grosskrystallinischen Ferrocyankaliums der Rohfabriken und untersuchte deshalb den Gehalt der constant angewandten Menge desselben an Phosphorsäure oder einer anderen Verunreinigung, welche schliesslich das Gewicht der pyrophosphorsauren Magnesia hätte

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] Bd. 2, p. 364.

vermehren können, indem eine abgemessene Menge Eisenchlorid, welche 5,58 Grm. Eisen und keinen Phosphor enthielt, in eben der Weise wie die anderen Probemischungen mittelst des Ferrocyankaliums auf Phosphor geprüft wurde. Hierbei ergab sich anstatt des Magnesiumammoniumphosphates eine kleine Menge einer gelben, flockigen Substanz, welche incl. Filterasche einen Glührückstand von 1 Mgrm. hinterliess. Es wurde daher bei allen Versuchen mit Ferrocyankalium anstatt der sonst auf 0,0005 Grm. festgestellten Filterasche 0,001 Grm. in Abzug gebracht.

Von dem hinreichend zerkleinerten Eisen — für Roheisen genügt Durchsieben desselben durch ein Sieb, dessen Oeffnungen $0^{mm},5$ Weite haben — werden 5,6 Grm. in einer bedeckten Porzellan-Casserolle in 60 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst und die Lösungeingedampft. Wenn nach etwa $1^1/_2$ Stunden die Masse in der Schale dickflüssig zu werden und zu spritzen beginnt, erwärmt man die Schale unbedeckt über einem Rundbrenner bei etwas stärkerem Feuer, indem man sie beständig umschwenkt, so dass die Masse völlig eintrocknet. Dies nimmt bei Vermeidung alles Verlustes etwa 10 Minuten in Anspruch. Alsdann wird der Griff der Casserolle in einen Halter gespannt und die letztere über stärkstem Feuer bis zum Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt, soweit er sich mechanisch loslösen lässt, in einen Platintiegel gebracht und darin, um den Kohlenstoff zu verbrennen, zum lebhaften Rothglühen erhitzt. Was an den Wänden der Schale sitzen blieb, hatte eben dort schon die nöthige hohe Temperatur erhalten.

Der Inhalt des Platintiegels wird in die Schale zurückgebracht und hierauf in gelinder Wärme mit 35 CC. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. behandelt.

Die salzsaure Lösung wird, ohne dass eine Abscheidung der ungelöst gebliebenen Kieselsäure erforderlich ist, in einen Kolben gebracht, auf etwa 200 CC. verdünnt und mit Schwefelwasserstoff zur Ueberführung des Eisenoxyds in Oxydul behandelt. Für letzteren Zweck versieht man den Kolben mit einem Kautschukstopfen, dessen eine Durchbohrung einen Glasstab als Ventil, dessen andere eine Glasröhre fasst, welche einerseits in den Hals des Kolbens bis zu dessen beginnender Erweiterung hinabreicht und andererseits mit einem selbst registrirenden Schwefelwasserstoffapparat communicirt. Man öffnet das Ventil auf einige Augenblicke, schwenkt den Kolben stark um, ohne dass die Flüssigkeit emporschlägt und wiederholt diese Operation abwechselnd so oft, bis das dichtere Zusammenballen des Schwefels oder dessen schon bei geringem Kupfergehalt

des Eisens plötzlich eintretende Bräunung die Beendigung der Reduction anzeigt. Bei nicht allzu rücksichtsvoller Schonung des im Schwefelwasserstoff-Apparate generirten Gases, dessen fremde Beimengungen eine öftere Beseitigung durch die hier vorzunehmende «Ventilation» erfordern, gelingt es diese Operation in 5 Minuten auszuführen, während eine Reduction mittels eines Sulfids, mit Allem, was sich daran anknüpft, bei weitem längere Zeit in Anspruch nimmt.

Hierauf werden 200 CC. einer Lösung von Ferrocyankalium (210 Grm. krystallisirtes Salz im Liter enthaltend) der Eisenlösung hinzugefügt und das Volumen des Gemisches auf 518 CC. gebracht. Sodann wird durch ein trocknes Faltenfilter, unter Bedeckung des Trichters, filtrirt, wobei die ersten 20 bis 30 CC. trübe durchzulaufen pflegen. 250 CC. des klaren Filtrates sammelt der Verf. in einer eingetheilten Flasche und fällt in der gewöhnlichen Weise, indem er 10 CC. Magnesiamixtur (200 Grm. schwefelsaure Magnesia im Liter enthaltend) zusetzt. Der Verf. beobachtete, dass der Niederschlag stets mit einer graulichen, flockigen Masse bedeckt war, welche er dadurch beseitigte, dass er den mit Ammonlösung von 0,98 spec. Gew. ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure von 1,035 spec. Gew. auflöste, wobei eine blaue Ferrocyanverbindung ungelöst blieb. Die gelöste phosphorsaure Ammonmagnesia wird dann wieder mit Hülfe von Ammon gefällt und in gewöhnlicher Weise behandelt.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode analysirte der Verf. nach derselben Flüssigkeiten, welche bereitet waren durch Mischung zweier normirter Lösungen in verschiedenen Verhältnissen, nämlich eines constanten Volumens einer Lösung von phosphorfreiem Eisenchlorid und eines veränderlichen Volumens einer Lösung von phosphorsaurem Natron. Zur Herstellung der ersteren diente ein Eisenoxyd, das bereitet war durch Fällen einer Eisenchlorürlösung mit Oxalsäure, sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages durch Schütteln mit Wasser in einer verschlossenen Flasche, Decantiren und Wiederholung dieser Operation bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser, Trocknen des oxalsauren Salzes und Rösten desselben zu Eisenoxyd. Von diesem wurden 160 Grm. in 700 CC. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. Nach einem Titrirversuch enthielten 5 CC. dieser Lösung 0,558 Grm. reines Eisen. Die zweite Lösung enthielt 6,45 Grm. durch gestörte Krystallisation gereinigtes und zwischen Fliesspapier gut getrocknetes gewöhnliches phosphorsaures Natron im Liter. 5 CC. derselben

sollten 0,1 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia liefern. Die sieben Versuche, welche der Verf. anführt, — 2, 5, 10, 15 und 100 CC. als Lösung des phosphorsauren Salzes auf je 50 CC. der des Eisenchlorids — gaben ganz befriedigende Resultate, wie nicht minder drei Reihen von Controlversuchen, bei denen in der einen Reihe die meisten der in der Hauptreihe untersuchten Mischungen mittels Molybdänsäure, in der zweiten verschiedene Volumina der Lösung des phosphorsauren Salzes mit Ausschluss der Eisenlösung mit Magnesiamixtur nach vorheriger Darstellung der Molybdänsäureverbindung und in der dritten Reihe Volumina desselben Salzes lediglich mit Magnesiamixtur der Phosphorsäurebestimmung unterworfen wurden. Bei allen diesen Controlversuchen betrug das Volumen, aus welchem der erste Magnesianiederschlag fiel, vor dem Uebersättigen mit Ammon 250 CC. und befanden sich darin 15 CC. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 10 CC. der Lösung von schwefelsaurer Magnesia, so dass die Umstände denen der Hauptversuche möglichst ähnlich waren. Zur Wiederauflösung des ersten Niederschlages und zum Auswaschen des Filters wurden in den Fällen, wo 0,1 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia zu erwarten war, 180 CC., bei den übrigen 60 CC. Salpetersäure von 1,035 spec. Gew. verwendet.

Im Allgemeinen ergab sich aus den Versuchen des Verf's., dass bei der Bestimmung des Phosphors im Eisen sowohl nach der beschriebenen als auch nach der Molybdänsäuremethode die Resultate höchstens eine Einheit in der zweiten Decimalstelle des Phosphorprocentgehaltes von der berechneten Menge abweichen.

Der Verf. macht zum Schluss noch darauf aufmerksam, dass die in Vorschlag gebrachte neue Methode vielleicht Manchem, der an feinere analytische Operationen gewöhnt ist, namentlich wegen der Massenhaftigkeit des Niederschlages von Ferrocyaneisenkalium, äusserst roh erscheinen werde. «Ueberwindet man aber», fährt er fort, «das sich hierbei einstellende Vorurtheil, so wird man bemerken, dass die ganz uniforme Behandlung, welche nach dieser Methode allen Eisensorten bis zur Aufsammlung des ersten Magnesianiederschlages zu Theil wird, eine gewisse Sicherheit gewährt. Erst von da an wird das individuelle Urtheil des Analytikers in Anspruch genommen, um die Menge des Niederschlags zu taxiren und danach die Menge der lösenden Salpetersäure zu bemessen — einerseits gross genug, um eine Verunreinigung des zweiten Magnesianiederschlages durch Magnesiahydrat zu verhindern und anderntheils nicht so gross, um eine erhebliche Menge gelöst bleibender phosphorsaurer

Ammonmagnesia zu verlieren. Dass eine geschickte Compensation dieser beiden Fehlerquellen wesentlich die Erlangung guter Resultate bedingt, ist durch das, was den letzten Jahren über die Eigenschaften dieser Verbindung geschrieben worden ist, bereits hinlänglich bekannt.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Künstliche Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff. Ueber diesen höchst interessanten und physiologisch wichtigen Gegenstand macht Maly *) folgende vorläufige Mittheilung.

Löst man Bilirubin in verdünnter Kali- oder Natronlauge und bringt zu der vor der Luft geschützten Lösung Natriumamalgam, breiig oder in Stücken, so merkt man als Zeichen der Hydrogenisirung keine Wasserstoffentwicklung, aber die erst ganz dunkle, undurchsichtige Lösung wird heller, bis nach 2—3täg. Einwirkung sie gelb bis hellbraun geworden ist, und nunmehr tritt auch H-Entwicklung auf.

Aus dieser Flüssigkeit scheidet Salzsäure unter Rothfärbung in voluminösen braunrothen Flocken ein Pigment aus, das wie das Cholepyrrhin noch den Charakter einer schwachen Säure hat und mit den Alkalien braungelbe, lösliche, mit den schweren Metallen in rothen Flocken sich ausscheidende, nicht lösliche, Verbindungen bildet. Das Pigment löst sich sehr leicht in Alkohol, wenig, aber doch, in Wasser, leicht in Ammon und Alkalien.

Die alkalischen Lösungen sind gelb, in verdünntem Zustande von der Nüance normalen Harns, auf Säurezusatz werden sie roth (bei durchfallendem Lichte granatroth) in concentrirterer Lösung, rothbräunlich im verdünnten Zustande, wie etwa stark sauer gemachter Harn.

Die für die qualitative Erkennung bemerkenswertheste Eigenschaft der Substanz ist aber ein dunkles, schwarzes Absorptionsband im Spectrum zwischen grün und blau entsprechend den Fraunhofer'schen Linien b — F. Dieses Band erscheint in saurer, rother Lösung so markirt wie

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaft. 1871. Nr. 54.

kaum ein Blutstreifen, in alkalischer (oder ammoniak.) ist es schwächer und ein wenig nach links gerückt; bringt man aber zur ammoniakalischen Lösung ein paar Tropfen Chlorzink, so dass der entstandene Niederschlag sich wieder löst, so entsteht eine rosenrothe Flüssigkeit mit selten schöner, grüner Fluorescenz und zeigt dann den Streifen wie die alkalischen Lösungen, aber tief schwarz. Links ist der Streifen scharf begrenzt, rechts verwaschen.

In Anbetracht dieses ist Maly schon im Beginn seiner Untersuchungen aufmerksam geworden auf die Aehnlichkeit dieses Körpers mit jenem Pigment, das Jaffé*) aus normalem und febrilem Harn ausgeschieden und Urobilin genannt hat. Durch Wiederholungen der Angaben Jaffé's hat sich Maly überzeugt, dass hier identische Stoffe vorliegen und dass Jaffé nicht mit Unrecht die oben bezeichneten Merkmale, nämlich die Spectralerscheinungen und die lebhafte Fluorescenz, als hervorragend bezeichnet hat.

Ferner ist mit dem Körper übereinstimmend der Farbstoff, der aus den Excrementen sich mit Alkohol ausziehen lässt, und den Vanlair und Masius in Lüttich (Centrblt. f. d. med. Wissenschaften 1871 Nr. 24) Spectroskop untersuchten, so wie ferner auch im wesentlichen der nach der alten Methode von Scherer gewonnene Harnfarbstoff, wie Maly vergleichend constatirte, nur sind bei diesen Flüssigkeiten die Erscheinungen nicht so rein und die Absorptionsbänder nicht immer (sogar meist nur unvollständig) der Farbenintensität der Flüssigkeit entsprechend.

Von den Eigenschaften des Gallenfarbstoffderivates sei noch erwähnt, dass es aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in Flocken gefällt wird, und dass es aus seiner Lösung in concentr. Schwefelsäure durch Wasser ebenfalls unverändert niedergeschlagen wird. Es löst sich in Aether, etwas in flüssigen Kohlenwasserstoffen, Eisessig und Chloroform. Die chloroformige und einige andere Lösungen sind bräunlich, aber in dünnen Schichten rosenroth, was beim Schütteln eine ganz auffallende Erscheinung gibt. Glycocholsaures Natron und namentlich Natronphosphat $Na_2HP\Theta_4$ lösen es leichter als Wasser, mit der Farbe des Harns.

Die Substanz hält das Trocknen bei 100° aus, schmilzt nicht ohne Zersetzung und krystallisirt nicht. Sie enthält ca. 1,5 Proc. Kohlenstoff weniger und etwa ebenso viel Proc. H mehr als Bilirubin und stellt ein

*) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 150.

durch H-Aufnahme aus Bilirubin entstandenes Pigment vor, das richtig als Hydrobilirubin zu bezeichnen sein wird. Seine Formel und die von ein paar Salzen wird Maly noch genau controlirt später mittheilen. Durch Doppelzersetzung von mit Ammon neutral gemachtem Hydrobilirubin mit Zink-, Silber-, Quecksilber- etc. Salzen erhält man die Metallderivate in rothen Flocken, die so unlöslich sind, dass die Filtrate farblos erscheinen. Die Baryumverbindung ist leicht löslich.

Ganz gleich wie Bilirubin verhält sich bei der Behandlung mit Natrium-Amalgam Biliverdin, so dass Hydrobilirubin nach der entgegengesetzten Seite von Bilirubin steht, wie die farbigen Producte der Gmelin'schen Reaction.

Seine Identität mit dem Farbstoffe des Harns, wenigstens mit dem von Jaffé als dem am besten charakterisirten, ist für den, der beide Körper vergleichend studirte, nicht zweifelhaft, und soll, wenn thunlich, constatirt werden durch Reindarstellung und Analyse, falls, wie wahrscheinlich, die genauere Kenntniss des künstlich dargestellten Hydrobilirubins die Reindarstellung aus Harn ermöglicht.

Die Bildung endlich des Hydrobilirubins im Darm aus dem Cholepyrrhin der Galle ist eigentlich derselbe Vorgang, wie mit Natrium-Amalgam, da der reichliche Wasserstoff der Darmgase im Darm selbst seine Entstehung nimmt, und sofort hydrogenisirend wirken muss. —

Ganz vor Kurzem haben Heinsius & Campbell (Pflüger's Arch. IV. 497) den Farbstoff des Harns und der Fäces mit dem von Maly dargestellten und Choletelin genannten Endproducte der Gmelinschen Farbstoffreaction identificiren zu müssen geglaubt. Nun aber sind, ausser einer Spectralerscheinung, die Eigenschaften ganz andere, so dass Maly, der Entdecker des Choletelins, diese Ansicht als irrig erklärt.

Zur Auffindung des Indicans im Harn. Nach B. J. Stockvis*) kann man das Indican im Urin nachweisen, wenn man denselben mit 2 Th. unreiner Salpetersäure auf 60—70^0 erwärmt und die Flüssigkeit mit Chloroform oder Aether schüttelt. Beide Lösungsmittel färben sich dann schnell violettblau und zeigen vor dem Spectroscop den characteristischen Absorptionsstreifen des Indigblaus. Reines Indigblau löst sich mit violettblauer Farbe in Chloroform, die Lösung zeigt den Absorptionsstreifen zwischen C und D, wie die Lösung aus Harn, und das beim Verdunsten bleibende Indigoblau hat keine seiner Eigenschaften verloren. Auch in

*) Chem. Centralblatt 1871, p. 36.

Amylalkohol und Terpentinöl löst sich Indigoblau und die Lösungen zeigen dieselbe Absorption; in Aether löst sich reines Indigoblau nicht. Behandelt man aber rohen Indigo mit Aether, so erhält man eine sehr dunkle Lösung, welche nicht allein Indigoroth, sondern auch Indigoblau enthält. Der Absorptionsstreifen der Lösung zwischen C und D ist etwas mehr nach D verschoben; zieht man aus dem Abdampfrückstande das Roth mit Alkohol aus, so bleibt eine kleine Menge reines Indigoblau zurück. — Schüttelt man eine reine reducirte alkalische Lösung von Indigoblau mit Luft, so tritt zunächst eine schöne purpurrothe Farbe auf. Diese purpurrothe Flüssigkeit zeigt zwei Absorptionsstreifen, einen sehr breiten und dunkeln in Grün, der den grössten Theil des Raumes zwischen D und E einnimmt und einen schmäleren nicht so dunkeln zwischen E und F im Uebergang von Blau zu Roth. Beide Streifen werden aber sehr schnell kleiner und verschwinden endlich ganz in dem Augenblicke, wo die ursprüngliche blaue Farbe mit den ihr eigenthümlichen Streifen zurückgekehrt ist. Der die purpurrothe Färbung veranlassende Körper wird also als ein Zwischenproduct zwischen Indigoblau und Indigoweiss aufzufassen sein. Dieses rothe Zwischenproduct kann auch zum Nachweis von Indican im Harn dienen. Man fällt nach Hoppe-Seyler den Harn nach einander mit Bleizucker, Bleiessig, Ammon, vertheilt den letzteren Niederschlag in Alkohol und zerlegt mit Schwefelwasserstoff, wobei man das Indican sehr rein gewinnt. Hat man das Indican durch Säuren zersetzt, so macht man die Flüssigkeit alkalisch, kocht und bringt sie vor den Spectralapparat. Man sieht dann den characteristischen Streifen des purpurrothen Zwischenproducts sehr flüchtig und äusserst scharf zwischen D und E auftreten; selbst dann wenn die Flüssigkeit kaum blau gefärbt ist und Chloroform und Aether kaum blauen Farbstoff aufgenommen haben. Da in dem gedachten Falle der Zusatz von Alkali allein genügt, um das purpurrothe Reductionsproduct des Indigoblaus zu erzeugen, so scheint die Flüssigkeit selbst einen reducirenden Stoff zu enthalten und dieser ist wahrscheinlich nichts Anderes als der vom Indican abgespaltene Zucker.

Ueber das Verhalten einiger Sulfosäuren im thierischen Organismus. Salkowsky*) experimentirte mit Aetherschwefelsäure, Phenolschwefelsäure und Benzolschwefelsäure, deren Salze Kaninchen und einem

*) Archiv d. Physiolog. Bd. 4, p. 91.

Hunde, ersteren subcutan, letzterem in Wasser gelöst mit der Nahrung beigebracht wurden.

1) Aetherschwefelsäure. Das Natronsalz wurde in Quantitäten von 4 — 6 Grm. ohne Beschwerde ertragen. Die Isolirung der Aetherschwefelsäure aus dem Urin ist schwierig, weil dieselbe kein unlösliches Salz bildet. Es gelingt indessen, sich von ihrer Anwesenheit sicher zu überzeugen, wenn man den alkoholischen Auszug in Wasser löst, mit einigen Tropfen $BaCl_2$ die Schwefelsäure entfernt und dann mit starker Salpetersäure kocht. Die Flüssigkeit enthält dann freie Schwefelsäure in Menge. — Die Gegenwart gebundener Schwefelsäure wird ferner nachgewiesen durch Bestimmung der Schwefelsäure direct und nach dem Verbrennen des Rückstands mit Soda und Salpeter. Der letztere Werth fällt allerdings auch bei reinem Urin etwas höher aus, hier jedoch so erheblich, dass die Deutung nicht zweifelhaft sein kann. Auf die in 24 Stunden entleerte Urinmenge berechnet, erhielt S. nach dem Eingeben von 5—6 Grm.:

direct 0,489 Grm. $BaSO_4$, nach dem Einäschern 5,715 Grm. $BaSO_4$.

Diese Thatsachen widersprechen den Angaben Rabuteau's, nach welchen das aetherschwefelsaure Salz purgirend wirken und nun zum Theil unverändert, zum Theil dagegen als schwefelsaures Salz den Organismus verlassen soll.

2. Phenolschwefelsäure. Es wurde ausschliesslich die Monosulfosäure und zwar ein Gemisch von para- und metaphenolsulfosaurem Natron, dieses jedoch frei von etwa beigemengtem Phenolnatrium, verwendet. Irgend welche Symptome wurden weder bei Kaninchen noch bei Hunden wahrgenommen.

Beim Hund erhielt S. nach dem Eingeben von circa 3 Grm.:

a) 0,352 $BaSO_4$, b) 3,58 Grm.;

am zweiten Tage, nachdem wiederum 3 Grm. gegeben waren,

a) 0,488 $BaSO_4$, b) 3,758.

Mithin wird sicher auch diese Säure zum allergrössten Theil, vielleicht vollständig unzersetzt wieder ausgeschieden.

Der Urin gibt nach der Fütterung mit dem Salz direct mit einer Spur Eisenchlorid eine tiefblaue gesättigte Färbung, wie sie der Phenolschwefelsäure zukommt. Auf Phenol kann diese Färbung nicht bezogen werden, denn weder riecht der Urin danach, noch ist es S. gelungen, eine Spur davon durch Destillation etc. nachzuweisen. Ausser-

dem hat der Verf. die Phenolsulfosäure auch direct aus dem Urin dargestellt. Es gelang dieses auf folgendem Wege: Der alkoholische Auszug des Urins wird abgedampft und in Wasser gelöst, durch einige Tropfen salpetersauren Baryt die Schwefelsäure, durch vorsichtigen Zusatz von salpetersaurem Silber die Salzsäure entfernt, dann mit bas. essigs. Blei gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, durch H_2S zerlegt, das saure Filtrat durch Erwärmen davon befreit, dann mit kohlensaurem Kali neutralisirt und eingedampft, der trockene Rückstand mit schwachem Alkohol extrahirt und wieder verdunstet. Nach einigem Stehen krystallisirte das phenolsulfosaure Kali aus und konnte leicht als solches erkannt werden.

Dieses Resultat steht in Widerspruch mit den Angaben von Sansom *), welcher nach seinen Versuchen eine Spaltung und Ausscheidung als schwefelsaures Salz behauptet. Salkowsky's Resultate sind an sich wohl nicht zu bezweifeln, der einzige Einwand, den man machen könnte, ist der, dass die Individualität der Versuchsthiere daran Schuld gewesen, ein Einwand, der doch ohne rechten Boden ist. — Man kann darnach beim Eingeben von Phenolsulfosäure beim Menschen nicht die Wirkung des Phenols erwarten. In der That besitzen auch die phenolsulfosauren Salze die hervorragendste physiologische Eigenschaft des Phenols, die antiseptische, wovon sich Salkowsky durch directe Versuche überzeugte, keineswegs, trotzdem auch dieses behauptet ist.

3. Benzolsulfosäure. Die Versuche blieben bei innerer Darreichung beim Hunde erfolglos; das Natronsalz rief starken Durchfall hervor und es wurde offenbar Nichts resorbirt. — Der Urin enthielt sowohl bei directer Bestimmung, als nach dem Einäschern nur wenig Schwefelsäure. Verf. injicirte darauf dem Hund circa 2 Grm. unter die Haut — die Säure wurde unverändert durch den Urin ausgeschieden. Der Nachweis in demselben geschah durch Eintragen des zur Trockne verdampften alkoholischen Auszuges in schmelzendes Kali, Lösen der Schmelze in Wasser, Ansäuren, Ausschütteln mit Aether. An der starken Entwicklung schwefliger Säure beim Ansäuren und der reichlichen Bildung von Phenol wurde die Gegenwart der Benzolsulfosäure erkannt. — Der Urin enthielt kein Phenol, das mit Rücksicht auf die Versuche von

*) Canstatt's Jahresber. für 1869. Bd. I, p. 349.

Schultzen (Eingeben von Benzol) bei einer Zersetzung der Säure im Körper vielleicht zu erwarten gewesen wäre.

Einen Theil des alkoholischen Extractrückstandes (ca. 1/4) verwandte S. zu einer Schwefelsäurebestimmung. Die wässrige Lösung wurde erst mit etwas Chlorbaryum versetzt, das nur eine geringe Fällung bewirkte, abfiltrirt, eingedampft, mit Soda und Salpeter geschmolzen etc. Die (wohl nicht ganz fehlerfreie) Bestimmung ergab 0,446 $BaSO_4$, also auch eine erhebliche Quantität gebundener Schwefelsäure.

Auf dem angegebenen Wege gelang der Nachweis des unveränderten Durchganges auch bei einem Kaninchen, bei anderen bewirkte es selbst bei subcutaner Anwendung fortdauernd dünnen Stuhl, so dass Verf. die Versuche nicht benutzen konnte.

Xanthin in Harnsteinen. G. Lebon*) beschreibt einen sehr interessanten xanthinhaltigen Harnstein. Derselbe bestand zunächst aus einer 1^{mm} dicken Schicht von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammon-Magnesia, dann folgte eine zweite ebenso dicke Schicht von oxalsaurem Kalk und endlich die Hauptmasse des Steins, bestehend aus Xanthin und einer geringen Menge harnsauren Kalks. Diese innere Schicht bildete eine amorphe zimmtbraune Masse, die beim Reiben mit einem harten Gegenstande Wachsglanz annahm. Die Lösung in Salzsäure hinterliess nach langsamem Verdunsten schöne hexagonale Lamellen von salzsaurem Xanthin. Bezüglich der gewöhnlichen Reaction auf Xanthin, successives Behandeln mit Salpetersäure und Ammon, bemerkt Lebon, dass sobald dem Xanthin Harnsäure oder ein harnsaures Salz beigemischt ist, bei der angegebenen Behandlung Murexidfärbung eintritt, wodurch die Xanthinreaction verdeckt wird. Hierin liegt nach Lebon wohl der Grund, warum man in Harnsteinen so selten Xanthin nachgewiesen habe. Zur Trennung der Harnsäure von dem Xanthin empfiehlt der Verf. die Behandlung des Steinpulvers mit Salzsäure in der Wärme; da die Harnsäure in Salzsäure unlöslich ist, so enthält das Filtrat nur salzsaures Xanthin, welches durch Abdampfen gewonnen und zu der bekannten Reaction benutzt werden kann.

Ueber einen schwefelhaltigen Harnbestandtheil. Sertoli**) machte bekanntlich die Beobachtung, dass der Urin von Menschen, Pferden und

---

*) Compt. rend. Bd. 73, p. 47.

**) Virchow's Jahresbericht über die Leistungen der physiolog. Chemie 1869.

Hunden mit Zink und Salzsäure behandelt, Schwefelwasserstoffgas entwickelt, das durch die Schwärzung eines mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifens nachgewiesen werden kann. Aus dieser Reaction, welche auch nach W. Loebisch's*) Erfahrung in 50 CC. Harn von Menschen und Pferden schon einige Stunden nach der Behandlung mit Zink und Salzsäure deutlich hervortritt, geht zunächst hervor, dass sich im Harne ein Körper befindet, in welchem der Schwefel nicht als Sulfat vorhanden ist. Die Darstellung dieses schwefelhaltigen Körpers gelang Sertoli bisher noch nicht, er fand, dass derselbe in Alkohol, Aether und Ammoniak löslich ist, und dass die denselben enthaltenden Lösungen weder durch Eisenchlorid noch durch Nitroprussidnatrium gefärbt wurden; auch Loebisch's Bemühungen, den schwefelhaltigen Körper zu isoliren, deren Mittheilung weiter unten folgt, führten noch nicht zu dem gewünschten Endresultate.

Man nimmt gegenwärtig an, dass die im Harn an Alkalien gebunden vorkommende Schwefelsäure zum Theil von den mit den Nahrungsmitteln eingeführten Sulfaten herrührt, zum Theil aber ein Oxydationsprodukt der Albuminate ist. Der obengenannte schwefelhaltige Körper fand sich aber in jedem Harne von gesunden Menschen vor, welcher darauf untersucht wurde und er darf daher als normaler Bestandtheil des menschlichen Harnes aufgefasst werden, dessen quantitative Beziehungen zu der im Harne als Sulfat ausgeschiedenen Schwefelsäure insofern von Interesse sind, als man vielleicht annehmen darf, dass zwischen beiden ein antagonistisches Verhältniss stattfindet in der Weise, dass in den Fällen, wo die Oxydation der im Organismus eingeführten schwefelhaltigen Verbindungen gehindert ist, der schwefelhaltige Körper im Harne in um so grösserer Menge auftreten müsste.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure, welche einer Oxydation des in dem schwefelhaltigen Körper vorkommenden Schwefels entspricht, wurde in folgender Weise ausgeführt. In grösseren Mengen vom Harne gesunder Individuen wurde die Harnsäure mittelst Salzsäure ausgefällt. Die von der Harnsäure abfiltrirte Harnmenge wurde in zwei gleiche gemessene Portionen a und b getheilt. In dem mit a bezeichneten Harne wurde die als Sulfat enthaltene Schwefelsäure mit Baryumchlorid

*) Sitzb. der K. Acad. d. Wissenschaft. Mai-Heft 1871. Vom Verf. eingeschickt.

gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Die mit b bezeichnete Portion wurde mit Kaliumchlorat so lange erhitzt, bis sich Chlordämpfe entwickelten. Die in dem zu gleicher Zeit entfärbten Harne*) nun vorhandene Schwefelsäure wurde jetzt ebenfalls mit Baryumchlorid gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Aus der Differenz der in den beiden Harnmengen a und b enthaltenen Schwefelsäure ergibt sich nun die Menge des im Harne nicht als Sulfat vorhandenen Schwefels.

Bei drei Versuchen aus dem Harne gesunder Individuen ergaben sich folgende Zahlen:

Versuch	I a,	in 100 CC. Harn	0,143	Gr. SO_3
«	b,	« 100 « «	0,154	« «
		somit als Differenz	0,011	Gr. SO_3
Versuch	II a,	in 100 CC. Harn	0,129	Gr. SO_3
«	b,	« 100 « «	0,141	« «
		somit als Differenz	0,012	Gr. SO_3
Versuch	III a,	in 100 CC. Harn	0,113	Gr. SO_3
«	b,	« 100 « «	0,122	« «
		somit als Differenz	0,009	Gr. SO_3.

Nehmen wir aus diesen drei Beobachtungen das arithmetische Mittel der Differenzen, so ergibt sich für 100 CC. Harn gesunder Individuen 0,0104 Grm. SO_3. Bei der Annahme, dass in 24 Stunden 1500 CC. Harn entleert werden, entspräche dies 0,156 Grm. SO_3 als Oxydationsprodukt des in der schwefelhaltigen Verbindung enthaltenen Schwefels für 24 Stunden.

Zur Controle wurde in zwei Fällen die vom Niederschlage in a abfiltrirte Flüssigkeit, in welcher der Ueberschuss des zur Fällung benützten Baryumchlorids enthalten war, mit Kaliumchlorat behandelt. Es entstand in Folge der Oxydation schwefelsaurer Baryt, dessen Beschaffenheit durch Zerlegung desselben mittelst Kaliumcarbonats auf analytischem Wege bestätigt wurde.

Die Oxydation des Schwefels ist auch mittelst Einleitens von Chlorgas in den Harn ausführbar. In je 250 CC. Harn eines Reconvalescenten der chirurgischen Klinik wurde in der einen Probe a die als Sulfat vorhandene Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt, in die andere Probe b wurde Chlorgas eingeleitet, der Harn einige Zeit lang stehen gelassen, das

**) Mit reiner Thierkohle vollständig entfärbter Harn gab Loebisch die oben angegebene Reaction auf H_2S ebenfalls.

überschüssige Chlorgas durch Erwärmen entfernt und dann mit Baryumchlorid gefällt. Der Versuch ergab:

a in 100 CC. Harn 0,168 Grm. SO_3
b « 100 « « 0,171 « «
somit als Differenz 0,003 Gr. SO_3.

Sertoli fand, dass wenn er den Niederschlag, welchen essigsaures Blei im Harne hervorbringt, mit Ammoniak extrahirte, diesen Auszug zur Trockene verdunsten liess und ihn dann mit Alkohol behandelte, der schwefelhaltige Körper in Alkohol und theilweise auch in Aether überging. Loebisch überzeugte sich, dass der schwefelhaltige Körper schon im alkoholischen Extracte des eingedickten Harnes reichlich vorhanden ist, und dass derselbe aus dem Harne weder durch Bleizucker noch durch Bleiessig vollständig gefällt wird.

Verdampft man eine grössere Menge von Menschenharn bis zur Syrupconsistenz, filtrirt, fällt dann mit Bleizucker und behandelt die von dem Bleizuckerniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem das Blei durch kohlensaures Natron ausgefällt wurde und man sie schwach angesäuert hat, mit Quecksilberchlorid, so entsteht hierbei nach der Beobachtung von Professor R. Maly ein Niederschlag einer quecksilberhaltigen Kreatininverbindung, welche mit Schwefelwasserstoff zerlegt salzsaures Kreatinin gibt, während in der Mutterlauge davon der schwefelhaltige Körper sich ziemlich reichlich findet.

Aus einer Reihe von Versuchen, welche Verf. mit dem wässrigen Auszuge von thierischen Geweben in der Weise ausführte, dass er 50 CC. des Extractes in einem Bechergläschen mit Zink und Salzsäure versetzte, dasselbe mit einem Uhrglase bedeckte, an dessen unterer Fläche ein mit Bleizuckerlösung getränktes Stückchen Filtrirpapier adhärirte, zeigten eine deutliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff die wässrigen Extracte der Lunge und Leber vom Rinde. Damit bei dieser Reaction die Mitwirkung der Albuminate ausgeschlossen werde, wurden die Extracte mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von Natriumsulfat versetzt, erhitzt und von den abgeschiedenen Albuminaten abfiltrirt.

Hühnereiweiss, direct mit Zink und Salzsäure behandelt, gibt die obige Reaction auf Schwefelwasserstoff nicht. Behandelt man dasselbe aber mit Aether und löst das ausgefällte Eieralbumin mit Salzsäure, so gibt die so entstandene Lösung mit Zink versetzt die Schwärzung des mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifens schon nach einigen Minuten.

*) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1871, p. 369.

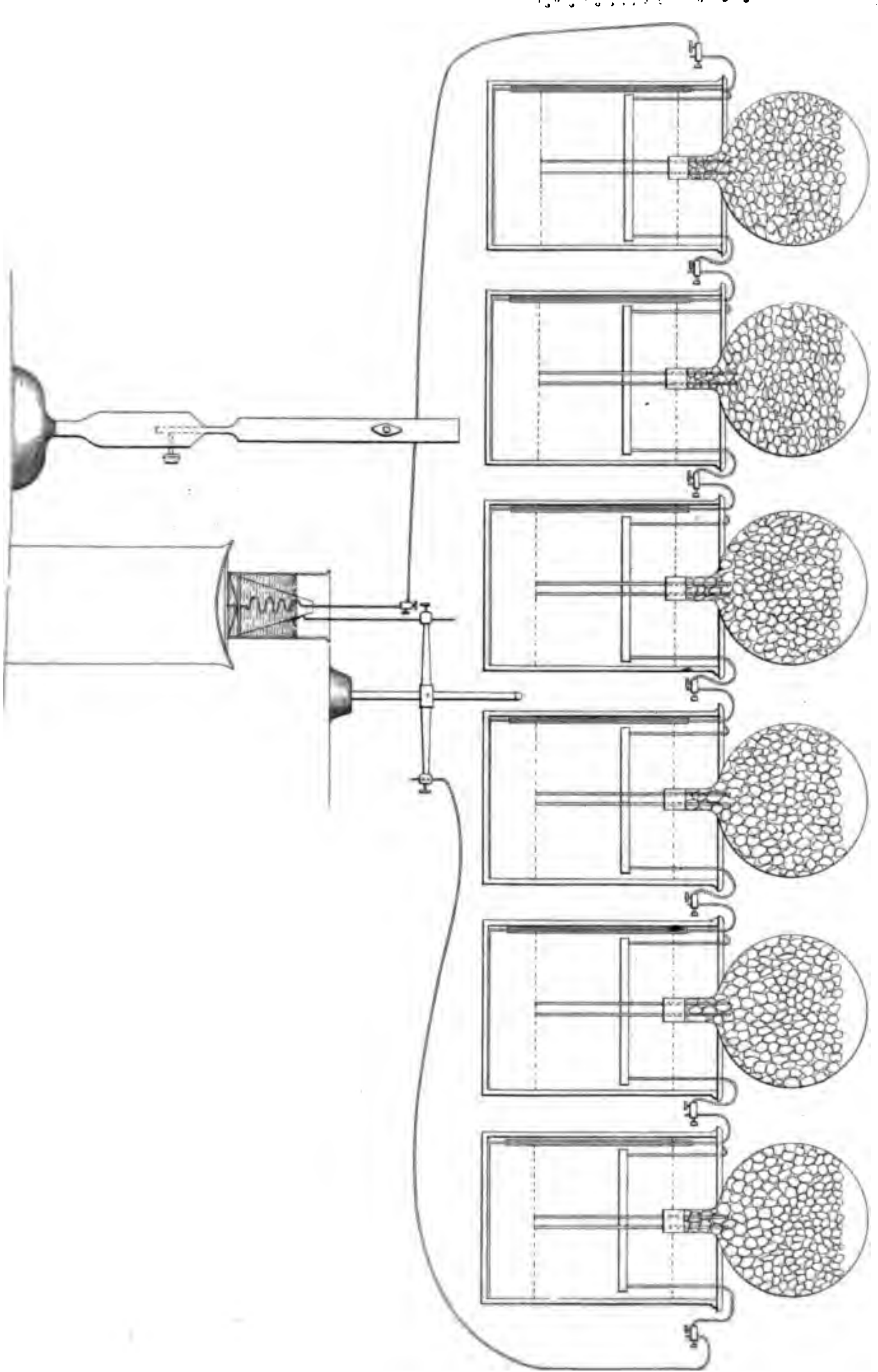
Ueber Stercobilin und Urobilin. Vanlair und Masius*) beschreiben einen neuen Farbstoff, den sie in den Stoffen des Darminhalts gefunden haben und welcher dem Urobilin Jaffé's**) nahe verwandt ist. Die Verff. betrachten diesen Körper als ein Derivat des Gallenfarbstoffs, welcher in dieser Form nicht in der Galle enthalten sei, sich vielmehr erst innerhalb des Darmkanals unter der Einwirkung der Darmsecrete aus den Gallenpigmenten bilde, grösstentheils mit dem Kothe entleert, zum Theil aber resorbirt und nach seiner Umwandelung in Urobilin durch die Nieren ausgeschieden werde. Diesen Ansichten kann sich Jaffé***) nicht anschliessen, da der fragliche Stoff, dessen reichliches Vorkommen in dem Faeces Jaffé lange bekannt ist, nach seinen Untersuchungen mit dem Urobilin identisch ist. Die geringfügigen Unterscheidungsmerkmale in dem optischen Verhalten, welche Vanlair und Masius anführen, hat Jaffé theils nicht beobachten können, theils sind sie zu unbedeutend, um die Einführung eines neuen Farbstoffs in die ohnehin schon complicirte Lehre der thierischen Pigmente zu begründen.

Die minimale Lagendifferenz der Absorptionsstreifen in sauren sowie mit Chloroform behandelten Lösungen der beiden Farbstoffe, lässt sich mit Leichtigkeit durch die Annahme von Verunreinigungen in dem einen oder anderen Falle erklären; die Breite und Intensität der Absorptionslinien in alkalischen Lösungen, auf welche die Verff. mehr Gewicht legen, variirt für das Urobilin wie für das Stercobilin je nach Concentration und Reinheit der Lösungen und ist in beiden Fällen bei Anwendung von Ammon geringer als bei Anwendung von Kali und Natron. Die characteristische Eigenschaft des Urobilins, unter gewissen Umständen, namentlich auf Zusatz von Chlorzink, eine prachtvolle grüne Fluorescenz zu zeigen, findet sich ebenfalls in gleichem Maasse und unter denselben Bedingungen an den Lösungen des Stercobilins.

Da Jaffé das Urobilin in der Galle der Menschen und Thiere präformirt gefunden hat, so ist damit auch die Annahme wiederlegt, dass dieses Pigment sich erst unter der Einwirkung der Darmsecrete innerhalb des Darmtractus bilde. (Siehe die vorstehende Abhandlung von Maly «Ueber die künstliche Umwandlung des Bilirubins in Harnfarbstoff.» [N.])

*) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1871, p. 369.
**) Diese Zeitschr. 9, 150.
***) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1871, p. 465.

I



Lith Anst v. F. Wirtz, Darmstadt

C.W. Kreidels Verlag, Wiesb

durch H-Aufnahme aus Bilirubin entstandenes Pigment vor, das richtig als Hydrobilirubin zu bezeichnen sein wird. Seine Formel und die von ein paar Salzen wird Maly noch genau controlirt später mittheilen. Durch Doppelzersetzung von mit Ammon neutral gemachtem Hydrobilirubin mit Zink-, Silber-, Quecksilber- etc. Salzen erhält man die Metallderivate in rothen Flocken, die so unlöslich sind, dass die Filtrate farblos erscheinen. Die Baryumverbindung ist leicht löslich.

Ganz gleich wie Bilirubin verhält sich bei der Behandlung mit Natrium-Amalgam Biliverdin, so dass Hydrobilirubin nach der entgegengesetzten Seite von Bilirubin steht, wie die farbigen Producte der Gmelin'schen Reaction.

Seine Identität mit dem Farbstoffe des Harns, wenigstens mit dem von Jaffé als dem am besten charakterisirten, ist für den, der beide Körper vergleichend studirte, nicht zweifelhaft, und soll, wenn thunlich, constatirt werden durch Reindarstellung und Analyse, falls, wie wahrscheinlich, die genauere Kenntniss des künstlich dargestellten Hydrobilirubins die Reindarstellung aus Harn ermöglicht.

Die Bildung endlich des Hydrobilirubins im Darm aus dem Cholepyrrhin der Galle ist eigentlich derselbe Vorgang, wie mit Natrium-Amalgam, da der reichliche Wasserstoff der Darmgase im Darm selbst seine Entstehung nimmt, und sofort hydrogenisirend wirken muss. —

Ganz vor Kurzem haben Heinsius & Campbell (Pflüger's Arch. IV. 497) den Farbstoff des Harns und der Fäces mit dem von Maly dargestellten und Choletelin genannten Endproducte der Gmelinschen Farbstoffreaction identificiren zu müssen geglaubt. Nun aber sind, ausser einer Spectralerscheinung, die Eigenschaften ganz andere, so dass Maly, der Entdecker des Choletelins, diese Ansicht als irrig erklärt.

Zur Auffindung des Indicans im Harn. Nach B. J. Stockvis*) kann man das Indican im Urin nachweisen, wenn man denselben mit 2 Th. unreiner Salpetersäure auf 60 — 70⁰ erwärmt und die Flüssigkeit mit Chloroform oder Aether schüttelt. Beide Lösungsmittel färben sich dann schnell violettblau und zeigen vor dem Spectroscop den characteristischen Absorptionsstreifen des Indigblaus. Reines Indigblau löst sich mit violettblauer Farbe in Chloroform, die Lösung zeigt den Absorptionsstreifen zwischen C und D, wie die Lösung aus Harn, und das beim Verdunsten bleibende Indigoblau hat keine seiner Eigenschaften verloren. Auch in

*) Chem. Centralblatt 1871, p. 36.

Amylalkohol und Terpentinöl löst sich Indigoblau und die Lösungen zeigen dieselbe Absorption; in Aether löst sich reines Indigoblau nicht. Behandelt man aber rohen Indigo mit Aether, so erhält man eine sehr dunkle Lösung, welche nicht allein Indigoroth, sondern auch Indigoblau enthält. Der Absorptionsstreifen der Lösung zwischen C und D ist etwas mehr nach D verschoben; zieht man aus dem Abdampfrückstande das Roth mit Alkohol aus, so bleibt eine kleine Menge reines Indigoblau zurück. — Schüttelt man eine reine reducirte alkalische Lösung von Indigoblau mit Luft, so tritt zunächst eine schöne purpurrothe Farbe auf. Diese purpurrothe Flüssigkeit zeigt zwei Absorptionsstreifen, einen sehr breiten und dunkeln in Grün, der den grössten Theil des Raumes zwischen D und E einnimmt und einen schmäleren nicht so dunkeln zwischen E und F im Uebergang von Blau zu Roth. Beide Streifen werden aber sehr schnell kleiner und verschwinden endlich ganz in dem Augenblicke, wo die ursprüngliche blaue Farbe mit den ihr eigenthümlichen Streifen zurückgekehrt ist. Der die purpurrothe Färbung veranlassende Körper wird also als ein Zwischenproduct zwischen Indigoblau und Indigoweiss aufzufassen sein. Dieses rothe Zwischenproduct kann auch zum Nachweis von Indican im Harn dienen. Man fällt nach Hoppe-Seyler den Harn nach einander mit Bleizucker, Bleiessig, Ammon, vertheilt den letzteren Niederschlag in Alkohol und zerlegt mit Schwefelwasserstoff, wobei man das Indican sehr rein gewinnt. Hat man das Indican durch Säuren zersetzt, so macht man die Flüssigkeit alkalisch, kocht und bringt sie vor den Spectralapparat. Man sieht dann den characteristischen Streifen des purpurrothen Zwischenproducts sehr flüchtig und äusserst scharf zwischen D und E auftreten; selbst dann wenn die Flüssigkeit kaum blau gefärbt ist und Chloroform und Aether kaum blauen Farbstoff aufgenommen haben. Da in dem gedachten Falle der Zusatz von Alkali allein genügt, um das purpurrothe Reductionsproduct des Indigoblaus zu erzeugen, so scheint die Flüssigkeit selbst einen reducirenden Stoff zu enthalten und dieser ist wahrscheinlich nichts Anderes als der vom Indican abgespaltene Zucker.

Ueber das Verhalten einiger Sulfosäuren im thierischen Organismus. Salkowsky *) experimentirte mit Aetherschwefelsäure, Phenolschwefelsäure und Benzolschwefelsäure, deren Salze Kaninchen und einem

*) Archiv d. Physiolog. Bd. 4, p. 91.

Hunde, ersteren subcutan, letzterem in Wasser gelöst mit der Nahrung beigebracht wurden.

1) Aetherschwefelsäure. Das Natronsalz wurde in Quantitäten von 4 — 6 Grm. ohne Beschwerde ertragen. Die Isolirung der Aetherschwefelsäure aus dem Urin ist schwierig, weil dieselbe kein unlösliches Salz bildet. Es gelingt indessen, sich von ihrer Anwesenheit sicher zu überzeugen, wenn man den alkoholischen Auszug in Wasser löst, mit einigen Tropfen $BaCl_2$ die Schwefelsäure entfernt und dann mit starker Salpetersäure kocht. Die Flüssigkeit enthält dann freie Schwefelsäure in Menge. — Die Gegenwart gebundener Schwefelsäure wird ferner nachgewiesen durch Bestimmung der Schwefelsäure direct und nach dem Verbrennen des Rückstands mit Soda und Salpeter. Der letztere Werth fällt allerdings auch bei reinem Urin etwas höher aus, hier jedoch so erheblich, dass die Deutung nicht zweifelhaft sein kann. Auf die in 24 Stunden entleerte Urinmenge berechnet, erhielt S. nach dem Eingeben von 5—6 Grm.:

direct 0,489 Grm. $BaSO_4$, nach dem Einäschern 5,715 Grm. $BaSO_4$.

Diese Thatsachen widersprechen den Angaben Rabuteau's, nach welchen das aetherschwefelsaure Salz purgirend wirken und nun zum Theil unverändert, zum Theil dagegen als schwefelsaures Salz den Organismus verlassen soll.

2. Phenolschwefelsäure. Es wurde ausschliesslich die Monosulfosäure und zwar ein Gemisch von para- und metaphenolsulfosaurem Natron, dieses jedoch frei von etwa beigemengtem Phenolnatrium, verwendet. Irgend welche Symptome wurden weder bei Kaninchen noch bei Hunden wahrgenommen.

Beim Hund erhielt S. nach dem Eingeben von circa 3 Grm.:

a) 0,352 $BaSO_4$, b) 3,58 Grm.;

am zweiten Tage, nachdem wiederum 3 Grm. gegeben waren,

a) 0,488 $BaSO_4$, b) 3,758.

Mithin wird sicher auch diese Säure zum allergrössten Theil, vielleicht vollständig unzersetzt wieder ausgeschieden.

Der Urin gibt nach der Fütterung mit dem Salz direct mit einer Spur Eisenchlorid eine tiefblaue gesättigte Färbung, wie sie der Phenolschwefelsäure zukommt. Auf Phenol kann diese Färbung nicht bezogen werden, denn weder riecht der Urin danach, noch ist es S. gelungen, eine Spur davon durch Destillation etc. nachzuweisen. Ausser-

dem hat der Verf. die Phenolsulfosäure auch direct aus dem Urin dargestellt. Es gelang dieses auf folgendem Wege: Der alkoholische Auszug des Urins wird abgedampft und in Wasser gelöst, durch einige Tropfen salpetersauren Baryt die Schwefelsäure, durch vorsichtigen Zusatz von salpetersaurem Silber die Salzsäure entfernt, dann mit bas. essigs. Blei gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, durch H_2S zerlegt, das saure Filtrat durch Erwärmen davon befreit, dann mit kohlensaurem Kali neutralisirt und eingedampft, der trockene Rückstand mit schwachem Alkohol extrahirt und wieder verdunstet. Nach einigem Stehen krystallisirte das phenolsulfosaure Kali aus und konnte leicht als solches erkannt werden.

Dieses Resultat steht in Widerspruch mit den Angaben von Sansom*), welcher nach seinen Versuchen eine Spaltung und Ausscheidung als schwefelsaures Salz behauptet. Salkowsky's Resultate sind an sich wohl nicht zu bezweifeln, der einzige Einwand, den man machen könnte, ist der, dass die Individualität der Versuchsthiere daran Schuld gewesen, ein Einwand, der doch ohne rechten Boden ist. — Man kann darnach beim Eingeben von Phenolsulfosäure beim Menschen nicht die Wirkung des Phenols erwarten. In der That besitzen auch die phenolsulfosauren Salze die hervorragendste physiologische Eigenschaft des Phenols, die antiseptische, wovon sich Salkowsky durch directe Versuche überzeugte, keineswegs, trotzdem auch dieses behauptet ist.

3. Benzolsulfosäure. Die Versuche blieben bei innerer Darreichung beim Hunde erfolglos; das Natronsalz rief starken Durchfall hervor und es wurde offenbar Nichts resorbirt. — Der Urin enthielt sowohl bei directer Bestimmung, als nach dem Einäschern nur wenig Schwefelsäure. Verf. injicirte darauf dem Hund circa 2 Grm. unter die Haut — die Säure wurde unverändert durch den Urin ausgeschieden. Der Nachweis in demselben geschah durch Eintragen des zur Trockne verdampften alkoholischen Auszuges in schmelzendes Kali, Lösen der Schmelze in Wasser, Ansäuren, Ausschütteln mit Aether. An der starken Entwicklung schwefliger Säure beim Ansäuren und der reichlichen Bildung von Phenol wurde die Gegenwart der Benzolsulfosäure erkannt. — Der Urin enthielt kein Phenol, das mit Rücksicht auf die Versuche von

*) Canstatt's Jahresber. für 1869. Bd. I, p. 349.

Schultzen (Eingeben von Benzol) bei einer Zersetzung der Säure im Körper vielleicht zu erwarten gewesen wäre.

Einen Theil des alkoholischen Extractrückstandes (ca. 1/4) verwandte S. zu einer Schwefelsäurebestimmung. Die wässrige Lösung wurde erst mit etwas Chlorbaryum versetzt, das nur eine geringe Fällung bewirkte, abfiltrirt, eingedampft, mit Soda und Salpeter geschmolzen etc. Die (wohl nicht ganz fehlerfreie) Bestimmung ergab 0,446 $BaSO_4$, also auch eine erhebliche Quantität gebundener Schwefelsäure.

Auf dem angegebenen Wege gelang der Nachweis des unveränderten Durchganges auch bei einem Kaninchen, bei anderen bewirkte es selbst bei subcutaner Anwendung fortdauernd dünnen Stuhl, so dass Verf. die Versuche nicht benutzen konnte.

Xanthin in Harnsteinen. G. Lebon *) beschreibt einen sehr interessanten xanthinhaltigen Harnstein. Derselbe bestand zunächst aus einer 1^{mm} dicken Schicht von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammon-Magnesia, dann folgte eine zweite ebenso dicke Schicht von oxalsaurem Kalk und endlich die Hauptmasse des Steins, bestehend aus Xanthin und einer geringen Menge harnsauren Kalks. Diese innere Schicht bildete eine amorphe zimmtbraune Masse, die beim Reiben mit einem harten Gegenstande Wachsglanz annahm. Die Lösung in Salzsäure hinterliess nach langsamem Verdunsten schöne hexagonale Lamellen von salzsaurem Xanthin. Bezüglich der gewöhnlichen Reaction auf Xanthin, successives Behandeln mit Salpetersäure und Ammon, bemerkt Lebon, dass sobald dem Xanthin Harnsäure oder ein harnsaures Salz beigemischt ist, bei der angegebenen Behandlung Murexidfärbung eintritt, wodurch die Xanthinreaction verdeckt wird. Hierin liegt nach Lebon wohl der Grund, warum man in Harnsteinen so selten Xanthin nachgewiesen habe. Zur Trennung der Harnsäure von dem Xanthin empfiehlt der Verf. die Behandlung des Steinpulvers mit Salzsäure in der Wärme; da die Harnsäure in Salzsäure unlöslich ist, so enthält das Filtrat nur salzsaures Xanthin, welches durch Abdampfen gewonnen und zu der bekannten Reaction benutzt werden kann.

Ueber einen schwefelhaltigen Harnbestandtheil. Sertoli **) machte bekanntlich die Beobachtung, dass der Urin von Menschen, Pferden und

*) Compt. rend. Bd. 73, p. 47.

**) Virchow's Jahresbericht über die Leistungen der physiolog. Chemie 1869.

Hunden mit Zink und Salzsäure behandelt, Schwefelwasserstoffgas entwickelt, das durch die Schwärzung eines mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifens nachgewiesen werden kann. Aus dieser Reaction, welche auch nach W. Loebisch's *) Erfahrung in 50 CC. Harn von Menschen und Pferden schon einige Stunden nach der Behandlung mit Zink und Salzsäure deutlich hervortritt, geht zunächst hervor, dass sich im Harne ein Körper befindet, in welchem der Schwefel nicht als Sulfat vorhanden ist. Die Darstellung dieses schwefelhaltigen Körpers gelang Sertoli bisher noch nicht, er fand, dass derselbe in Alkohol, Aether und Ammoniak löslich ist, und dass die denselben enthaltenden Lösungen weder durch Eisenchlorid noch durch Nitroprussidnatrium gefärbt wurden; auch Loebisch's Bemühungen, den schwefelhaltigen Körper zu isoliren, deren Mittheilung weiter unten folgt, führten noch nicht zu dem gewünschten Endresultate.

Man nimmt gegenwärtig an, dass die im Harn an Alkalien gebunden vorkommende Schwefelsäure zum Theil von den mit den Nahrungsmitteln eingeführten Sulfaten herrührt, zum Theil aber ein Oxydationsprodukt der Albuminate ist. Der obengenannte schwefelhaltige Körper fand sich aber in jedem Harne von gesunden Menschen vor, welcher darauf untersucht wurde und er darf daher als normaler Bestandtheil des menschlichen Harnes aufgefasst werden, dessen quantitative Beziehungen zu der im Harne als Sulfat ausgeschiedenen Schwefelsäure insofern von Interesse sind, als man vielleicht annehmen darf, dass zwischen beiden ein antagonistisches Verhältniss stattfindet in der Weise, dass in den Fällen, wo die Oxydation der im Organismus eingeführten schwefelhaltigen Verbindungen gehindert ist, der schwefelhaltige Körper im Harne in um so grösserer Menge auftreten müsste.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure, welche einer Oxydation des in dem schwefelhaltigen Körper vorkommenden Schwefels entspricht, wurde in folgender Weise ausgeführt. In grösseren Mengen vom Harne gesunder Individuen wurde die Harnsäure mittelst Salzsäure ausgefällt. Die von der Harnsäure abfiltrirte Harnmenge wurde in zwei gleiche gemessene Portionen a und b getheilt. In dem mit a bezeichneten Harne wurde die als Sulfat enthaltene Schwefelsäure mit Baryumchlorid

*) Sitzb. der K. Acad. d. Wissenschaft. Mai-Heft 1871. Vom Verf. eingeschickt.

gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Die mit b bezeichnete Portion wurde mit Kaliumchlorat so lange erhitzt, bis sich Chlordämpfe entwickelten. Die in dem zu gleicher Zeit entfärbten Harne*) nun vorhandene Schwefelsäure wurde jetzt ebenfalls mit Baryumchlorid gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Aus der Differenz der in den beiden Harnmengen a und b enthaltenen Schwefelsäure ergibt sich nun die Menge des im Harne nicht als Sulfat vorhandenen Schwefels.

Bei drei Versuchen aus dem Harne gesunder Individuen ergaben sich folgende Zahlen:

Versuch I a,	in 100 CC. Harn	0,143	Gr. $S\Theta_3$
« b,	« 100 « «	0,154	« «
	somit als Differenz	0,011	Gr. $S\Theta_3$
Versuch II a,	in 100 CC. Harn	0,129	Gr. $S\Theta_3$
« b,	« 100 « «	0,141	« «
	somit als Differenz	0,012	Gr. $S\Theta_3$
Versuch III a,	in 100 CC. Harn	0,113	Gr. $S\Theta_3$
« b,	« 100 « «	0,122	« «
	somit als Differenz	0,009	Gr. $S\Theta_3$.

Nehmen wir aus diesen drei Beobachtungen das arithmetische Mittel der Differenzen, so ergibt sich für 100 CC. Harn gesunder Individuen 0,0104 Grm. $S\Theta_3$. Bei der Annahme, dass in 24 Stunden 1500 CC. Harn entleert werden, entspräche dies 0,156 Grm. $S\Theta_3$ als Oxydationsprodukt des in der schwefelhaltigen Verbindung enthaltenen Schwefels für 24 Stunden.

Zur Controle wurde in zwei Fällen die vom Niederschlage in a abfiltrirte Flüssigkeit, in welcher der Ueberschuss des zur Fällung benützten Baryumchlorids enthalten war, mit Kaliumchlorat behandelt. Es entstand in Folge der Oxydation schwefelsaurer Baryt, dessen Beschaffenheit durch Zerlegung desselben mittelst Kaliumcarbonats auf analytischem Wege bestätigt wurde.

Die Oxydation des Schwefels ist auch mittelst Einleitens von Chlorgas in den Harn ausführbar. In je 250 CC. Harn eines Reconvalescenten der chirurgischen Klinik wurde in der einen Probe a die als Sulfat vorhandene Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt, in die andere Probe b wurde Chlorgas eingeleitet, der Harn einige Zeit lang stehen gelassen, das

**) Mit reiner Thierkohle vollständig entfärbter Harn gab Loebisch die oben angegebene Reaction auf H_2S ebenfalls.

überschüssige Chlorgas durch Erwärmen entfernt und dann mit Baryumchlorid gefällt. Der Versuch ergab:

a in	100 CC.	Harn	0,168 Grm.	SO_3
b "	100 "	"	0,171 "	"
	somit als	Differenz	0,003 Gr.	SO_3.

Sertoli fand, dass wenn er den Niederschlag, welchen essigsaures Blei im Harne hervorbringt, mit Ammoniak extrahirte, diesen Auszug zur Trockene verdunsten liess und ihn dann mit Alkohol behandelte, der schwefelhaltige Körper in Alkohol und theilweise auch in Aether überging. Loebisch überzeugte sich, dass der schwefelhaltige Körper schon im alkoholischen Extracte des eingedickten Harnes reichlich vorhanden ist, und dass derselbe aus dem Harne weder durch Bleizucker noch durch Bleiessig vollständig gefällt wird.

Verdampft man eine grössere Menge von Menschenharn bis zur Syrupconsistenz, filtrirt, fällt dann mit Bleizucker und behandelt die von dem Bleizuckerniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem das Blei durch kohlensaures Natron ausgefällt wurde und man sie schwach angesäuert hat, mit Quecksilberchlorid, so entsteht hierbei nach der Beobachtung von Professor R. Maly ein Niederschlag einer quecksilberhaltigen Kreatininverbindung, welche mit Schwefelwasserstoff zerlegt salzsaures Kreatinin gibt, während in der Mutterlauge davon der schwefelhaltige Körper sich ziemlich reichlich findet.

Aus einer Reihe von Versuchen, welche Verf. mit dem wässrigen Auszuge von thierischen Geweben in der Weise ausführte, dass er 50 CC. des Extractes in einem Bechergläschen mit Zink und Salzsäure versetzte, dasselbe mit einem Uhrglase bedeckte, an dessen unterer Fläche ein mit Bleizuckerlösung getränktes Stückchen Filtrirpapier adhärirte, zeigten eine deutliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff die wässrigen Extracte der Lunge und Leber vom Rinde. Damit bei dieser Reaction die Mitwirkung der Albuminate ausgeschlossen werde, wurden die Extracte mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von Natriumsulfat versetzt, erhitzt und von den abgeschiedenen Albuminaten abfiltrirt.

Hühnereiweiss, direct mit Zink und Salzsäure behandelt, gibt die obige Reaction auf Schwefelwasserstoff nicht. Behandelt man dasselbe aber mit Aether und löst das ausgefällte Eieralbumin mit Salzsäure, so gibt die so entstandene Lösung mit Zink versetzt die Schwärzung des mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifens schon nach einigen Minuten.

*) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1871, p. 369.

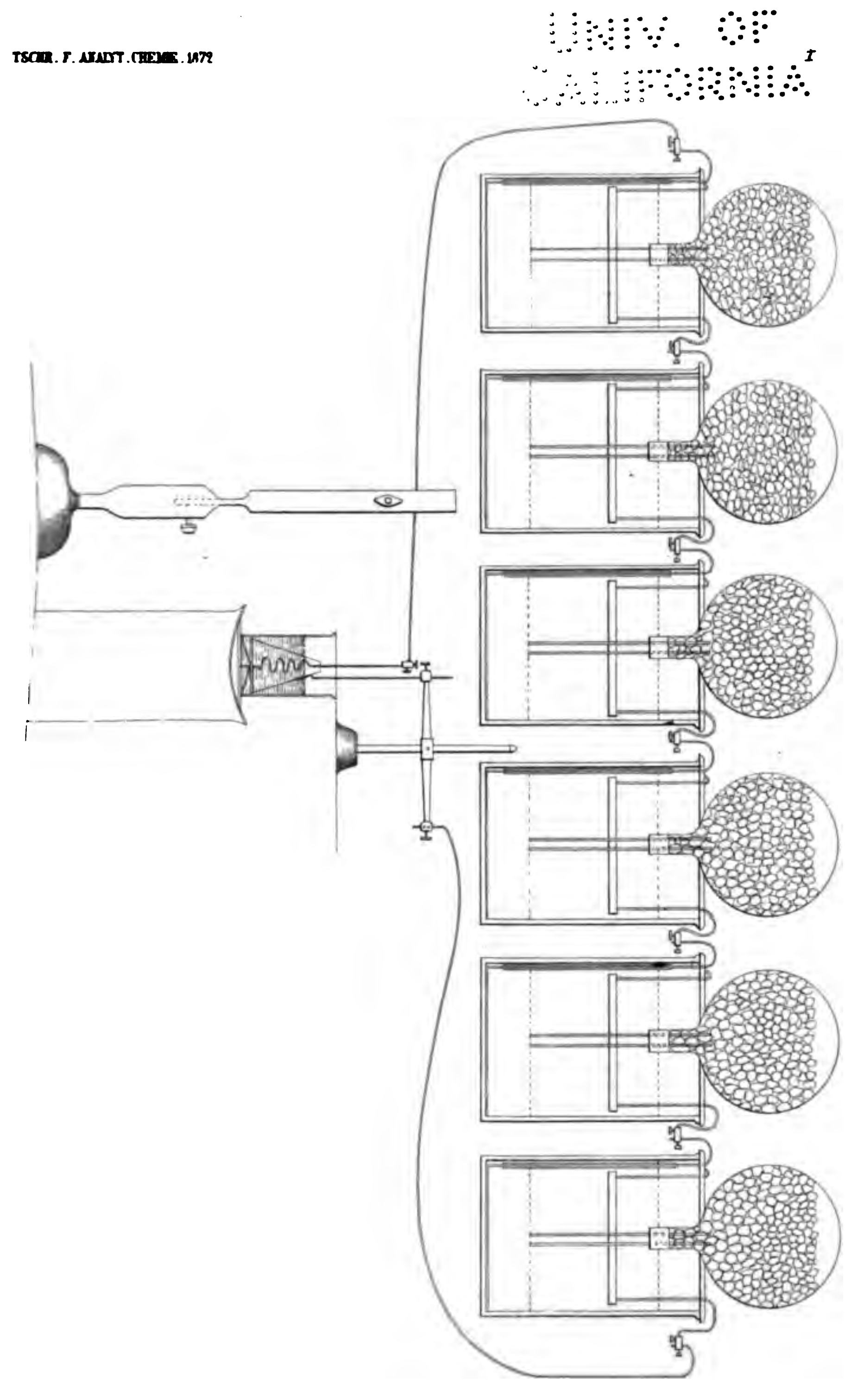
Ueber Stercobilin und Urobilin. Vanlair und Masius*) beschreiben einen neuen Farbstoff, den sie in den Stoffen des Darminhalts gefunden haben und welcher dem Urobilin Jaffé's**) nahe verwandt ist. Die Verff. betrachten diesen Körper als ein Derivat des Gallenfarbstoffs, welcher in dieser Form nicht in der Galle enthalten sei, sich vielmehr erst innerhalb des Darmkanals unter der Einwirkung der Darmsecrete aus den Gallenpigmenten bilde, grösstentheils mit dem Kothe entleert, zum Theil aber resorbirt und nach seiner Umwandelung in Urobilin durch die Nieren ausgeschieden werde. Diesen Ansichten kann sich Jaffé***) nicht anschliessen, da der fragliche Stoff, dessen reichliches Vorkommen in dem Faeces Jaffé lange bekannt ist, nach seinen Untersuchungen mit dem Urobilin identisch ist. Die geringfügigen Unterscheidungsmerkmale in dem optischen Verhalten, welche Vanlair und Masius anführen, hat Jaffé theils nicht beobachten können, theils sind sie zu unbedeutend, um die Einführung eines neuen Farbstoffs in die ohnehin schon complicirte Lehre der thierischen Pigmente zu begründen.

Die minimale Lagendifferenz der Absorptionsstreifen in sauren sowie mit Chloroform behandelten Lösungen der beiden Farbstoffe, lässt sich mit Leichtigkeit durch die Annahme von Verunreinigungen in dem einen oder anderen Falle erklären; die Breite und Intensität der Absorptionslinien in alkalischen Lösungen, auf welche die Verff. mehr Gewicht legen, variirt für das Urobilin wie für das Stercobilin je nach Concentration und Reinheit der Lösungen und ist in beiden Fällen bei Anwendung von Ammon geringer als bei Anwendung von Kali und Natron. Die characteristische Eigenschaft des Urobilins, unter gewissen Umständen, namentlich auf Zusatz von Chlorzink, eine prachtvolle grüne Fluorescenz zu zeigen, findet sich ebenfalls in gleichem Maasse und unter denselben Bedingungen an den Lösungen des Stercobilins.

Da Jaffé das Urobilin in der Galle der Menschen und Thiere präformirt gefunden hat, so ist damit auch die Annahme wiederlegt, dass dieses Pigment sich erst unter der Einwirkung der Darmsecrete innerhalb des Darmtractus bilde. (Siehe die vorstehende Abhandlung von Maly «Ueber die künstliche Umwandlung des Bilirubins in Harnfarbstoff.» [N.])

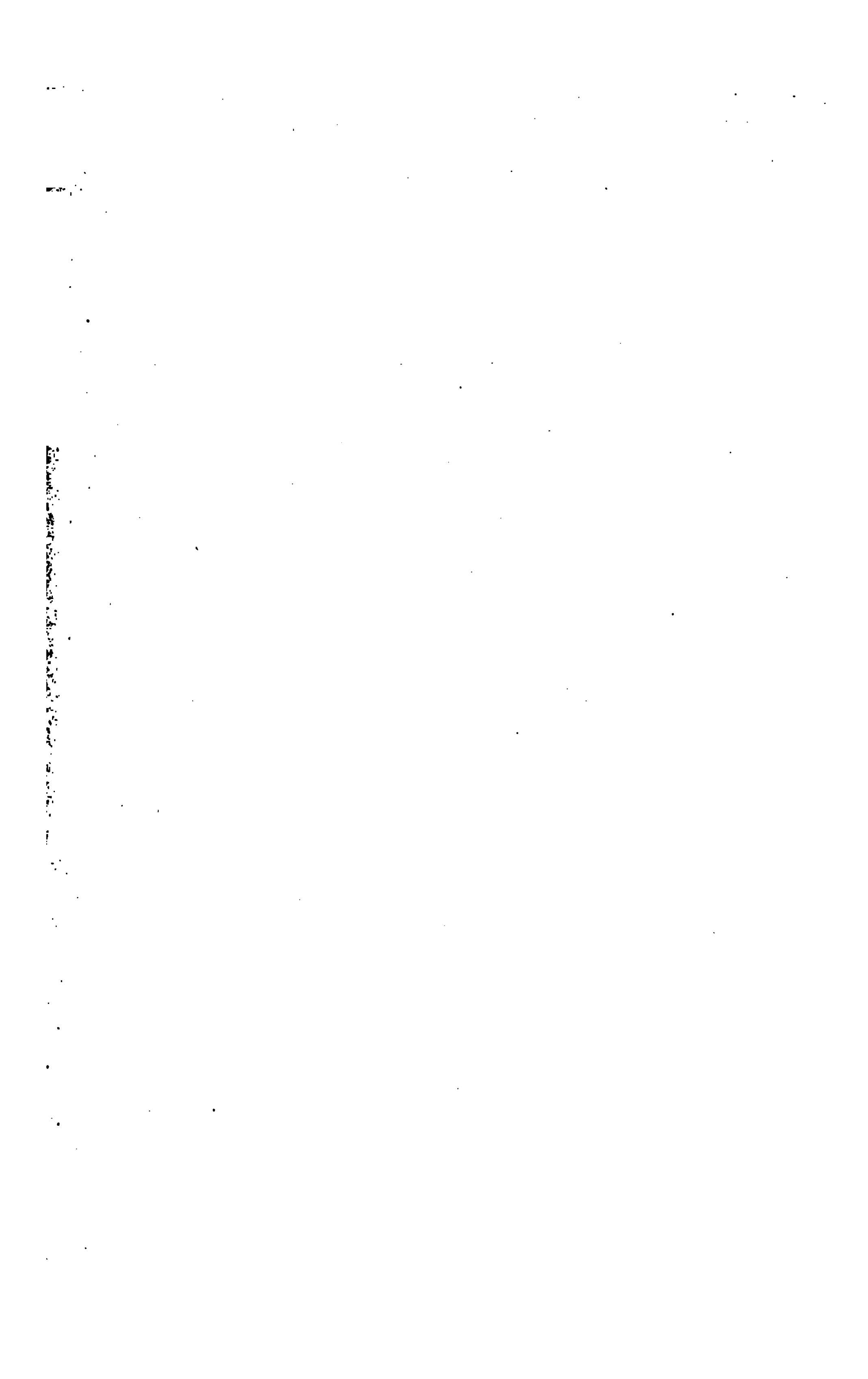
*) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1871, p. 369.
**) Diese Zeitschr. 9, 150.
***) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1871, p. 465.

I



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt

C.W. Kreidels Verlag, Wiesba



Ueber die Anwendung des sauren schwefelsauren Kali als Reagens und Aufschluss-Mittel bei der Untersuchung geschwefelter Erze und analoger Verbindungen.

Von

Dr. M. **Websky**, prof. extr. in Breslau.

Man findet in der chemisch-analytischen Litteratur vereinzelt Vorschläge, zum Aufschluss der natürlichen Schwefelmetalle und verwandter Verbindungen eine Schmelzung mit saurem schwefelsauren Kali vorzunehmen.

Im Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig etc., B. VIII. (1861) p. 529 wird dieser Weg zur Darstellung von Tellur aus Tellurerzen vorgeschlagen. — Rammelsberg macht in dem Leitfaden der quantitativen chemischen Analyse, 2. Auflage (1863) p. 239, Anmerkung, auf die Anwendung dieses Reagens in der Docimasie aufmerksam, ohne jedoch auf dasselbe näher einzugehen. In Plattner's Löthrohrprobierkunst (IV. Auflage p. 588. 597) werden einige Vorschriften zur Benutzung desselben gegeben. — Gibbs (Sillim. americ. J. II. XLIV. p. 210. — Fresenius Zeitschrift f. anal. Chemie 1868. Heft 2. p. 257) verwendet dasselbe, zunächst mit einem Aequivalent Salpeter gemengt, zur Oxydation der Erze, welche er mit diesem Gemenge schmelzt und dann nach dem Erkalten der Schmelze unter Zusatz von viel Schwefelsäure nochmals zum Schmelzen bringt.

Ich habe eine Anzahl von Versuchen gemacht, dahin gehend, das Aufschliesen der geschwefelten Erze und analoger Verbindungen auf dem angedeuteten Wege zu verallgemeinern, und theile die Resultate hierunter mit.

I. Methode.

Das möglichst fein gepulverte Erz wird mit einem gleichen Gewicht trocknem neutralen schwefelsauren Kali in einer Achatschale innig zusammengerieben, bei kleinen Mengen — unter $^1/_2$ Gramm — schütte

ich das Gemenge in einen blank gescheuerten Platintiegel, bei grösseren in eine Platinschale, und tränke dasselbe mit Schwefelsäurehydrat so, dass dasselbe grade mit dieser Flüssigkeit durchzogen ist.

Nach Verlauf einiger Minuten bedecke ich dasselbe mit der vier- bis sechsfachen Menge von gröblich zerkleinertem, geschmolzenen sauren schwefelsauren Kali und erhitze anfänglich mit einer ganz kleinen Gasflamme, welche nach und nach verstärkt wird, so dass der Process keinen stürmischen Verlauf annimmt; es entwickeln sich anfangs grosse träge Blasen, die man nicht an den äussersten Rand des Gefässes steigen lassen darf, später folgen kleine spritzende Blasen; bei quantitativer Analyse ist es alsdann Zeit, das Platingefäss mit einem dünnen Platinblech zu bedecken, jedoch so, dass man den Verlauf des Processes verfolgen kann.

Zuletzt steigert man die Temperatur bis zu schwacher Rothgluth und unterbricht in der Regel die Schmelzung, wenn ein Theil der Salze in dieser zu erstarren beginnt.

In den meisten Fällen ist die Schmelze vor Eintritt der Rothgluth unklar, durch Einwirkung der letzteren wird sie fast immer klar oder zeigt eine eigenthümlich bewegte Marmorirung, letztere bei Anwesenheit von Cu, Co, Ni.

Sobald man die Schmelzung unterbricht, nimmt man das Blech von dem Schmelzgefäss, damit es nicht am Rande anbacke und legt es in das zur Auflösung der Schmelze bestimmte Gefäss. Gleichzeitig beobachtet man die Farben, welche beim Verschwinden der Rothgluth in der Schmelze zum Vorschein kommen, da sie zum Theil für gewisse Elemente characteristisch sind.

In den meisten Fällen löst sich die Schmelze von selbst vom Tiegelboden; man kann sie umdrehen und nachsehen, ob auf der unteren Seite des Kuchens noch nicht aufgeschlossene Theile vorhanden sind; in diesem Falle fügt man noch etwas saures schwefelsaures Kali, (weniger gut: etwas Schwefelsäure) hinzu und bringt nochmals die Masse zum Schmelzen.

Ist Alles aufgeschlossen, so legt man den losen Kuchen in das Auflösungsgefäss, löst die am Tiegel und Blech hangenden Krusten durch Benetzen und Reiben mit einem Glasstab, spült das Losgelöste zum Kuchen, gibt Wasser hinzu und weicht die Schmelze unter mässigem Kochen auf.

In seltenen Fällen muss man das Schmelzgefäss mit der Schmelze

in das Auflösungsgefäss bringen, namentlich wenn Zinn zugegen ist, da dann die Schmelze am Platin haftet.

Wenn man einen Niederschlag durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufschliessen will, so sammelt man ihn auf einem Filter, trocknet ihn darauf, schüttet ihn in die Achatschale, fügt die Filterasche hinzu, die etwas kohlehaltig sein darf und behandelt ihn wie ein rohes Erz.

Wenn der Niederschlag sehr abfärbend ist, so kann man ihn auch direct in die Platinschale schütten, die Asche hinzufügen, mit Schwefelsäure tränken und mit gepulvertem saurem schwefelsauren Kali bedecken und so einschmelzen.

Wenn durch das Verbrennen des Filters ein Theil des an ihm haftenden Niederschlages verflüchtigt werden würde, so kann man auch den getrockneten Niederschlag mit dem Filter in die Platinschale legen und beide mit concentrirter Schwefelsäure tränken; ein gut getrocknetes Filter verwandelt sich dabei sogleich in Brei; man bedeckt diesen mit einer reichlichen Menge von saurem schwefelsauren Kali und erhitzt; es entsteht zunächst ein kohliges Magma, das in grossen trägen Blasen aufsteigt; nach Verlauf einiger Minuten ist die Kohle vergast, es bleibt eine reine Schmelze übrig, in der nur die Kieselerde des Filters als kleine schwarze Flocke bemerkbar ist; man achte darauf, dass es nicht an Schwefelsäure mangelt; dies ist der Fall, wenn die Blasen ein mattes russiges Ansehn annehmen.

Die Reactionen, welche bei dem so eingeleiteten Process vor sich gehen, sind im Allgemeinen vorauszusehen; nur wenige Elemente widerstehen der oxydirenden Wirkung der Schwefelsäure in Rothgluth gänzlich wie Gold, oder so gut wie gänzlich, wie Platin; Selen verflüchtigt sich als solches, Schwefel unter Umständen auch, doch auch oxydirt; Arsen und Quecksilber verflüchtigen sich partiell im weiteren Verlauf der Oxydation, das erstere niemals ganz; die nicht flüchtigen Körper oxydiren sich und gehen mit einem anderen Theil der anwesenden Schwefelsäure Verbindungen ein, die sich beim Eintritt der Rothgluth mit dem überschüssigen schwefelsauren Kali zu Doppelverbindungen vereinigen, und zwar kann man bei der Mehrzahl die gebildeten schwefelsauren Salze als vicarirenden Bestandtheil ansehen; die Sulfate der Elemente Kupfer, Nickel, Kobalt jedoch scheinen sich auch während des Schmelzens nur mit gewissen proportionalen Antheilen von schwefelsaurem Kali zu verbinden, sich so dem übrigen Schmelzfluss nur beizumengen und daher die eigenthümliche bewegte Marmorirung zu bedingen.

Im weiteren Verlauf der Rothgluth lassen aber einige Elemente Schwefelsäure fahren, bilden basische Salze wie Quecksilber, oder reine Oxyde, wie Antimon, oxydiren sich zum Theil höher und übernehmen die Rolle einer Säure.

II. Das Verhalten der häufiger vorkommenden Elemente.

1. Schwefel. Der mit leichter oxydirbaren Elementen wie Eisen, Zink verbundene, sowie der in höheren Atomen vorhandene Schwefel wird grösstentheils als solcher ausgeschieden, tritt in Tropfen an die Oberfläche der Schmelze und verbrennt hier; der an schwer oxydirbare Elemente, wie Kupfer, Silber, Quecksilber gebundene Schwefel wird bei der Oxydation derselben in schweflige Säure verwandelt und entweicht in dieser Form.

2. Selen. In Gegenwart der sich entwickelnden schwefligen Säure entweicht Selen als solches in Form röthlicher Dämpfe.

3. Arsen. Reines, mit Metallen oder mit Schwefelmetallen verbundenes Arsen wird zunächst zu $As_2\ \Theta_3$ oxydirt; beim Glühen der Schmelze bildet sich etwas $As_2\ \Theta_5$, indem sich vielleicht vorübergehend arsenigsaures Kali bildet, das in verdampfendes As und in arsensaures Kali zerfällt.

Die Schmelze erstarrt opalartig.

Beim Auflösen einer solchen Schmelze in reinem Wasser und bei Anwesenheit gewisser Basen scheiden sich kleine Mengen von arsensauren Salzen, besonders leicht weisses arsensaures Eisen, ab; diese Rückstände lösen sich aber auf Zusatz von wenig Schwefel- oder Salzsäure.

Bei der Schmelzung findet immer ein Verlust an Arsen statt; er ist sehr bedeutend, wenn man die Schmelze längere Zeit in Rothgluth erhält, oder wenn zu wenig saures schwefelsaures Kali zugegen war. Man hat es nicht in der Gewalt, die Schmelzung so zeitig zu unterbrechen, dass keine Bildung von Arsensäure stattfindet, denn der Process schreitet an den Rändern der Schmelze und in den Krusten an den Gefässwänden rascher fort, als in der Hauptmasse; es bleibt aber immer genug Arsen in der Schmelze, um die Anwesenheit desselben qualitativ zu erkennen.

4. Antimon. Metallisches Antimon oder Schwefelantimon werden in den ersten Stadien der Schmelzung zu basisch schwefelsaurem Antimon verwandelt, welches als weisses Pulver in den schmelzenden Salzen suspendirt erscheint; löst man in diesem Stadium die Schmelze in reinem Wasser, so bleibt dasselbe fast vollständig im Rückstande und

reducirt, in Weinsäure und Wasser gelöst, fast genau $^2/_3$ Atome Gold auf 1 Atom Antimon aus Goldchloridlösung.

Setzt man die Schmelzung längere Zeit fort, so wird dieselbe klar und gelblich, letzteres auch, wenn nur eine kleine Menge Antimon gegenwärtig ist; hierbei geht alles Antimon in $Sb\Theta_2$, $K_2\Theta$ über und zwar vollständig, wenn man das Schmelzen fortsetzt, bis die Schmelze in Rothgluth zu erstarren anfängt; löst man in diesem Stadium die Schmelze in Wasser, so geht der grösste Theil des Antimons, oft die ganze Menge in Lösung; sie fällt dann nahe $^1/_3$ Atom Gold auf 1 Atom Antimon aus Goldchlorid-Lösung; wendet man Goldchlorid-Chlornatrium-Lösung an, so scheidet sich sogleich antimonsaures Natron und hinterher das Gold metallisch aus.

Setzt man zu der Lösung der Schmelze in Wasser Schwefelsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit $Sb\,\Theta_2$, $H_2\Theta$ aus, ein Theil bleibt aber gelöst. — Bei Anwesenheit von Bleioxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd bildet sich beim Schmelzen in Rothgluth immer etwas $Sb_2\Theta_5$ in Verbindung mit diesen Basen; die so gebildeten Stibiate sind in Wasser unlöslich, werden auch nicht durch Kochen mit Salzsäure und Weinsäure verändert; nur wenn man den Rückstand mit einem Ueberschuss von Aetzkali kocht, dann das Magma mit Salzsäure und etwas Weinsäure übersättigt und weiter kocht, gehen diese Stibiate unter Reduction des Antimons zu $Sb_2\Theta_3$ in Lösung.

Auch bei Abwesenheit metallischer Basen scheint sich beim Schmelzen von Antimon mit saurem schwefelsauren Kali bis zum Erstarren in Rothgluth etwas Antimonsäure zu bilden, welche indessen ohne vorhergehendes Kochen mit Aetzkali im Ueberschuss, schon allein durch Kochen mit Salzsäure und etwas Weinsäure reducirt werden kann.

Erweicht man eine nur Antimon haltende Schmelze, die in Rothgluth erstarrt ist, in Wasser, kocht dieselbe unter Zusatz von Weinsäure, aber ohne Zusatz von Salzsäure, ein wenig und leitet Schwefelwasserstoffgas hinein, so fällt fast genau SbS_2 nieder; erwärmt man, nach Vollendung des Niederschlages das Bad, um den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zu verjagen, filtrirt warm, und wäscht mit warmem Wasser aus, so fällt der Niederschlag aus ammoniakalischer Silberlösung 2 Atome Ag_2S.

Man kann diese Reaction benutzen, um sehr kleine Mengen von Antimon quantitativ zu bestimmen, z. B. den Rest, welcher an dem Filter haften bleibt, auf dem man eine grösere Menge Schwefelantimon ge-

sammelt, und von dem man den grösseren Theil zum Zweck seiner Ueberführung in Sb_2S_3 abgenommen hat; man schmelzt dann den am Filter haftenden Rest mit dem Filter mit Schwefelsäure und saurem schwefelsauren Kali ein, bis die Schmelze in Rothgluth zu erstarren beginnt, weicht auf, erwärmt mit Weinsäure und schlägt das Antimon mit Schwefelwasserstoff nieder, kocht — wie oben angegeben — das Bad, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht aus und bringt das Filter sogleich in ein Becherglas, in welchem sich überschüssiges schwefelsaures Silber, in Ammoniak gelöst und stark verdünnt, befindet; man vertheilt darin den Niederschlag, lässt das Gemenge 24 Stunden stehen und filtrirt das mit Antimonsalzen gemengte Schwefelsilber ab, zweckmässig so, dass die demselben beigemengten Filterfetzen auf einem besonderen Filter aufgefangen werden; nachdem beide Filter getrocknet worden, glüht man dieselben und cupellirt.

Das Ausbringen an Silber fällt — wegen der Anwesenheit einer kleinen Menge von Sb_2O_5 in der Schmelze — etwas zu hoch aus, so dass man genauer, anstatt 27,78 Sb, auf 100 Ag 27,5 Sb rechnet.

Wenn man eine nur Antimon haltende Schmelze aufweicht und anhaltend mit Salzsäure und etwas Weinsäure kocht, so ist die Reduction des Antimons zu Sb_2O_3 so vollständig, dass auf Zusatz von überschüssigem Goldchloridchlornatrium genau 2 Atome Gold auf 3 Atome Antimon niederfallen; die Auflösung der Schmelze muss vor Zusatz der Goldlösung vollständig klar geworden sein; man hat hinreichend Goldlösung zugesetzt, wenn nach vierundzwanzig Stunden die über dem Golde stehende Flüssigkeit noch eine deutlich gelbe Färbung besitzt; der Goldniederschlag muss cupellirt werden; 91,84 Antimon entsprechen 100 Gold.

In einer durch Kochen mit Salzsäure und Weinsäure vollständig reducirten Lösung einer nur Antimon haltenden Schmelze bringt ein Zusatz von Ferridcyankalium keinen Niederschlag hervor; enthält aber die Schmelze eine geringe Menge Kupfer, so fällt ein Niederschlag nieder, der Kupfer und etwas Antimon enthält. Hat man Schwefelantimon durch Schwefelammonium oder Schwefelkalium von Schwefelkupfer getrennt, und das erstere als Sb_2S_3 gewogen, so fällt das Gewicht desselben zu hoch aus; schmelzt man dasselbe oder einen gewogenen Theil mit saurem schwefelsauren Kali, reducirt die Lösung, fällt mit Ferridcyankalium, behandelt den Niederschlag nochmals mit saurem schwefelsauren Kali, reducirt die Lösung wieder und fällt mit Ferridcyankalium, so wird das

Kupfer hinreichend frei von Antimon abgeschieden, um — nach Ueberführung in eine wägbare Verbindung — zur Correctur der Analyse dienen zu können.

5. Wismuth. Wenn man metallisches Wismuth mit saurem schwefelsauren Kali erhitzt und dabei die Temperatur unter dem Schmelzpuncte dieses Metalles hält — und zwar darum nicht höher, weil sonst das Platingefäss zerstört wird — so geht dasselbe in schwefelsaures Wismuth über, welches als weisses Pulver in der Schmelze suspendirt erscheint; ist alles Metall oxydirt, so kann man die Temperatur steigern. und entsteht vor Eintritt der Rothgluth eine klare, gelbliche Schmelze.

Setzt man das Schmelzen bis zum beginnenden Erstarren in Rothgluth fort, und weicht die Schmelze in reinem heissen Wasser auf, so bleibt fast alles Wismuth als basisches Salz im Rückstande (Plattner); nur eine Spur geht in Lösung, etwas mehr, wenn man etwas Schwefelsäure zusetzt; dieser gelöste Theil ist nicht durch einen sparsamen Zusatz von Salzsäure, sondern nur durch Uebersättigen mit Aetzammoniak und Zusatz von Schwefelammonium zu erkennen.

Der beim Aufweichen verbleibende Rückstand ist löslich in concentrirter Salzsäure, ferner in sehr verdünnter Salpetersäure und auch (Plattner) in sehr verdünnter mit etwas Salpetersäure versetzter Schwefelsäure.

Wenn viel Blei als schwefelsaures Salz im Rückstande ist, und man denselben mit viel verdünnter Aetzkalilauge kocht, so bleibt Wismuthoxyd, durch einen Rückhalt von Blei blassröthlich gefärbt, zurück; aus diesem Rückstande kann man Wismuth mit verdünnter, mit etwas Salpetersäure versetzter Schwefelsäure ausziehen.

Um kleine in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure in oben beschriebener Weise aufgenommene Wismuth-Mengen quantitativ zu bestimmen, habe ich folgenden Weg als hinreichend genau gefunden, vorausgesetzt, dass Chlorwasserstoff in der Lösung abwesend ist.

Man übersättigt mit Aetzammoniak in grossem Ueberschuss und fügt möglichst frisches Schwefelammonium hinzu, sammelt das niederfallende Bi_2S_3 auf einem Filter, wäscht aus und bringt den Niederschlag sogleich mit dem Filter oder von demselben abgewaschen in eine Schale, fügt einen Ueberschuss von schwefelsaurem — nicht salpetersaurem — Silber und so viel Wasser hinzu, dass ein Theil des Silbersalzes sich löst und kocht etwa eine halbe Stunde; es bilden sich 3 Atome Ag_2S auf 1 Atom Bi_2S_3 neben basisch schwefelsaurem Wismuth; man lässt ab-

sitzen, decantirt, kocht mit viel Wasser, filtrirt und cupellirt den gut ausgewaschenen Rückstand; das Silberkorn muss wiederholt mit kleinen Mengen von Blei abgetrieben werden, ehe es rein ist; man rechnet 67 Wismuth auf 100 Silber.

6. Tellur. Schmelzt man Tellur mit der 10- bis 15fachen Menge von saurem schwefelsauren Kali, so verwandelt es sich anfangs in ein schmutzig weisses Pulver, welches sich bei beginnender Rothgluth zu einer klaren gelben Schmelze auflöst; diese letztere erstarrt beim Erkalten opalartig. Die Schmelze ist in schwach angesäuertem Wasser löslich.

Hat man weniger saures schwefelsaures Kali genommen, so scheidet sich in der anfangs klaren Schmelze ein Theil des Tellurs als tellurige Säure aus; dieser Theil bleibt beim Aufweichen der Schmelze ungelöst, ist aber in Salzsäure oder auch in Aetzkali löslich.

Bei Anwesenheit von solchen Basen, welche die Schmelze von saurem schwefelsauren Kali färben, entstehen andere Nüancen, als die, welche bei Abwesenheit von Tellur eintreten, doch habe ich diese Unterschiede bei der Seltenheit dieses Elementes nicht weiter verfolgt.

Um das Tellur aus den Auflösungen der Schmelzen mit Hülfe von schwefliger Säure niederzuschlagen, ist es zweckmässig, jene erst mit Aetzkali zu übersättigen, zu kochen, dann mit Salzsäure stark sauer zu machen, weiter zu kochen, erkalten zu lassen und dann mit einer Lösung von schwefliger Säure zu versetzen; nach einigen Tagen ist der Niederschlag vollständig.

7. Gold. Gold wird von schmelzendem saurem schwefelsauren Kali nicht angegriffen. — Das in Tellurerzen an Tellur gebundene Gold scheidet sich pulverförmig ab, haftet aber zum Theil wie angelöthet an dem Platingefäss; durch Schmelzen mit Chlorcalcium kann es abgelöst werden.

8. Zinn. Metallisches Zinn, mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, geht zunächst in ein graues, dann weisses Pulver über, das sich auf dem Boden der Schmelze auflagert; unterbricht man in diesem Stadium die Schmelzung, so haftet die Schmelze fest am Tiegel, ist aber in warmem Wasser loszuweichen.

Setzt man die Schmelzung bis zum völligen Erstarren in Rothgluth fort, so verschwindet der Bodensatz und die Schmelze trennt sich beim Erkalten vom Tiegel.

Beim Auflösen der Schmelze in Wasser bleibt alles Zinn als unlösliche Zinnsäure im Rückstande.

9. Blei. Blei und Schwefelblei bilden in schmelzendem saurem schwefelsauren Kali zuerst weisses schwefelsaures Blei, das sehr bald in eine klare, wasserhelle Schmelze sich auflöst; diese erstarrt weiss und stark krystallinisch; beim Auflösen der Schmelze in heissem Wasser bleibt ein Haufwerk kleiner Krystalle von Kali enthaltendem schwefelsauren Blei; in der Lösung ist kein Blei; erst beim Auswaschen mit reinem Wasser geht eine Spur in Lösung, nicht aber, wenn man mit einer verdünnten Lösung von saurem schwefelsauren Kali auswäscht.

Der Rückstand der Schmelze löst sich in einer genügenden Menge verdünnter Kalilauge beim Kochen; kurz vor dem Aufkochen erscheint der noch nicht gelöste Theil des bleihaltigen Rückstandes orangeroth, wenn kein Antimon zugegen ist, — braungelb, wenn letzteres stattfindet; in diesem Falle findet man auch kleine Mengen anderer, sich sonst beim Aufweichen der Schmelze lösender Metalle, wie Kupfer, Nickel, im Rückstande.

Aus der alkalischen Lösung wird das Blei durch Schwefelsäure wiederum kalihaltend gefällt, ebenso kalihaltend durch Schwefelammonium, selbst bei grossem Ueberschuss des letzteren Reagens.

Um das Blei frei von Kali abzuscheiden, muss man den Rückstand mit so viel Kalilauge versetzen, dass ein Theil sich löst, und dann so viel Salzsäure hinzufügen, dass beim Kochen der ganze Rückstand in Lösung geht; man verdünnt etwas, filtrirt und wäscht den Niederschlag anhaltend mit heissem Wasser bis alles Chlorblei durch das Filter gegangen ist; man stumpft den Ueberschuss an Säure etwas ab und fällt kalt das Blei durch Schwefelwasserstoff.

10. Silber. Metallisches Silber und Silberglanz lösen sich aus Mangel feiner Zertheilung langsam in schmelzendem saurem schwefelsauren Kali; Schwefelsilber, auf nassem Wege bereitet, geht sehr bald in eine wasserhelle Schmelze über, in der es als schwefelsaures Kali-Silber enthalten ist, das sich leichter in Wasser als reines schwefelsaures Silber löst; Salzsäure fällt daraus Chlorsilber, besonders gut nach Zusatz von wenig Salpetersäure.

11. Quecksilber. Zinnober, mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, wird anfangs schwarz, löst sich erst bei beginnender Rothgluth zur wasserhellen Schmelze, welche ganz in Wasser löslich ist.

Bei fortgesetzter Erhitzung der Schmelze wird dieselbe gelblich, er-

starrt weiss mit einem gelben Kern in der Mitte; wird alsdann die Schmelze in Wasser gelöst, geht nur ein Theil des Quecksilbers in Lösung über; ein anderer Theil bleibt, als unlösliches basisch schwefelsaures Quecksilber, in der Form eines hochgelben, schweren Krystallmehles, das sich rasch zu Boden setzt, zurück, löst sich aber wasserhell auf Zusatz von wenig Schwefelsäure.

Sobald die Schmelze gelblich zu werden anfängt, verflüchtigt sich Quecksilber; man kann die Schmelzung nicht so zeitig unterbrechen, dass kein Verlust an Quecksilber eintritt, weil die Reaction nicht gleichmässig in allen Theilen der Schmelze vor sich geht.

Das basisch schwefelsaure Quecksilber ist das schwerste Salz, das sich im Rückstande befinden kann, und fällt beim Aufrühren des Rückstandes zuerst nieder.

Versetzt man die Lösung der Schmelze mit Salzsäure, kocht und trennt das ausgefällte Chlorsilber durch Filtration, so kann man aus dem Filtrat durch phosphorige Säure das Quecksilber als Calomel niederschlagen.

12. Kupfer. Schwefelkupfer und kupferreiche Erze lösen sich erst bei beginnender Rothgluth in schmelzendem saurem schwefelsauren Kali; die Schmelze zeigt heiss ein marmorirtes Ansehen, beim Erkalten erscheint dieselbe erst tief saftgrün, erstarrt dann undurchsichtig mit spangrüner Farbe, bei Anwesenheit von Antimon aber ist sie bräunlich grün; bei Abwesenheit von Kobalt ist die grüne Farbe der kalten Schmelze noch zu erkennen, wenn 1% Kupfer in der Probe vorhanden.

Die Schmelze löst sich vollständig in Wasser, ausgenommen wenn Arsen, Antimon und Tellur anwesend sind; der aus arsensaurem und tellurigsaurem Kupfer bestehende Rückstand löst sich auf Zusatz von wenig Schwefel- oder Salzsäure, das antimonsaure Kupfer nur durch längere successive Digestion mit Aetzkalilauge und sodann mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Weinsäure.

Das Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali ist das beste Mittel einen aus Schwefelkupfer bestehenden, auf einem Filter gesammelten Niederschlag in Lösung zu bringen; aus der Auflösung der Schmelze fällt man das Kupferoxyd durch Kalilauge, löst den ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Salzsäure und fällt mit Kali im geringen Ueberschuss.

13. Cadmium. Metallisches Cadmium wird von schmelzendem saurem schwefelsauren Kali sehr langsam angegriffen, dagegen leicht pul-

verförmige Präparate von Cadmium; es bildet eine farblose Schmelze, welche sich farblos in Wasser löst.

Kleine Mengen von Cadmium kann man in einer solchen Lösung — bei Abwesenheit aller andern Metalle — dadurch bestimmen, dass man aus derselben das Cadmium durch Ammoniak und Schwefelammonium als Schwefelcadmium nieder schlägt; man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht aus und legt ihn mit dem Filter in eine verdünnte überschüssige Lösung von geschmolzenem salpetersauren Silber, erhitzt bis zum Aufkochen und cupellirt den gut ausgewaschenen Rückstand; 100 Silber entsprechen 52 Cadmium.

14. Eisen. Eisen haltende Erze bilden beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali eine heiss tief braune Masse, welche beim Erkalten gelb erstarrt, zuletzt aber fast weiss wird; aus diesem Grunde treten auch bei der Anwesenheit von viel Eisen die Färbungen kleiner Mengen von Kupfer, Nickel und Kobalt in der ganz kalten Schmelze ziemlich deutlich hervor.

Das Eisen ist in der Schmelze als Fe_2O_3 enthalten; beim Auflösen der Schmelze in Wasser entsteht eine meist farblose, beim Kochen gelblich sich färbende Lösung, vorausgesetzt, dass ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure gegenwärtig ist; fehlt dieser, so scheiden sich braune basische Salze, bei Anwesenheit von Arsen weises arsensaures Eisen, aus; diese Rückstände verschwinden aber auf Zusatz von wenig Schwefelsäure.

Die mit viel Schwefel verbundenen eisenhaltigen Erze verlangen einen grösseren Zusatz von saurem schwefelsauren Kali; man kann auch die Schmelze mehrere Male erkalten lassen, mit Schwefelsäure befeuchten und wieder in Fluss bringen, um die mit dem Eisen verbundenen schwerer oxydirbaren Metalle, wie Kupfer, vollständig in die oxydirte Verbindung überzuführen.

15. Mangan. Das in geschwefelten Erzen vorkommende Mangan geht als Oxydul in die Schmelze über; es befindet sich immer in der Lösung, so bald diese ein wenig angesäuert ist.

16. Nickel. Nickelreiche Erze lösen sich etwas langsam in schmelzendem saurem schwefelsauren Kali; die glühende Schmelze hat ein marmorirtes Ansehn; beim Erlöschen der Lichtwirkung erscheint sie, wenn Eisen, Kobalt und Kupfer abwesend sind, tief dunkelbraun, erstarrt wachsgelb, schon erkennbar bei kleinen Mengen. Bei Anwesenheit von viel Arsen wird die Farbenerscheinung abgeschwächt.

Ist Kupfer gegenwärtig, so ist die Schmelze heiss grün, kalt gelbgrün.

Wenn man eine nickelreiche Schmelze lange glühend hält, so bekommt sie beim Erkalten ein graues Ansehn vom ausgeschiedenen Nickeloxydul; die sonst blassgrüne klare Auflösung in Wasser ist dann trüb, klärt sich aber langsam beim Kochen auf Zusatz von etwas Schwefel- oder Salzsäure; es haftet aber eine kleine Menge Nickeloxydul an den Wänden des Schmelzgefässes, nur durch nochmaliges Schmelzen mit frischem saurem schwefelsauren Kali und Auflösen in Lösung zu bringen.

Bei Anwesenheit von Antimon bilden sich kleine Mengen von in Wasser unlöslichem antimonsaurem Nickel, nur sehr schwer durch Kochen mit Kalilauge und dann durch Salzsäure und Weinsäure zu zerlegen.

17. Kobalt. Kobalt löst sich leichter in schmelzendem saurem schwefelsauren Kali; schon sehr geringe Mengen geben der glühenden Schmelze ein marmorirtes Ansehn; beim Erlöschen der Lichtwirkung und bei Abwesenheit von Kupfer und Eisen hat die Schmelze eine intensiv violblaue Färbung und erstarrt undurchsichtig carmoisinroth.

Ist neben Kobalt etwas Nickel vorhanden, so ist die Schmelze heiss schwarzblau, kalt carmoisinroth; ist neben wenig Kobalt viel Nickel vorhanden, so ist die Schmelze heiss granatroth, kalt gelb und am Boden roth geadert.

Ist neben Kobalt viel Eisen vorhanden, so ist die Schmelze heiss schwarzgrün, kalt carmoisinroth.

Die Färbungskraft von Kobalt wird durch Anwesenheit von viel Arsen bedeutend abgeschwächt.

Beim Auflösen der Schmelze in angesäuertem Wasser entsteht eine klare blassrothe Lösung, die das Kobalt als Oxydul enthält.

18. Zink. Reine Zinkblende gibt mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen eine wasserhelle Schmelze, welche sich farblos in Wasser löst.

III. Gang der analytischen Untersuchung der Schmelzproducte zusammengesetzter Verbindungen.

Für den Verlauf der Untersuchungen der durch den Aufschluss eines Erzes mit saurem schwefelsauren Kali erhaltenen Schmelzproducte bietet sich selbstverständlich die ganze Mannigfaltigkeit der analytischen Praxis dar; es erscheint aber zweckmässig, hier auf einige Momente aufmerksam zu machen, die theils nothwendig beachtet werden müssen, theils eigenthümliche Vortheile darbieten.

A. Aus der Farbe der Schmelze beim Erkalten werden Kupfer und Kobalt schon in kleinen Mengen, Eisen und Nickel bei Anwesenheit in grösseren Mengen erkannt.

B. Wenn man die Schmelze in reinem Wasser kochend aufweicht und unter Zusatz von wenig Schwefelsäure Alles in Lösung geht, so fehlen Blei, Wismuth, Zinn, Gold und erhebliche Mengen von Antimon; entsteht in der Lösung durch Kochen mit wenig Salzsäure ein Niederschlag oder eine Trübung, so fällt Silber als Chlorsilber.

Aus dem Filtrat fällt Schwefelwasserstoff Arsen, Kupfer, Cadmium, Quecksilber, vielleicht wenig Antimon, auch Tellur und Molybdän, wenn diese zugegen, und fast immer eine Spur Platin, von der Abnutzung des Schmelzgefässes herrührend, das immer ein wenig angegriffen wird.

Aus dem Filtrat fällt Ammoniak und Schwefelammonium Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink.

Hat man Arsen, Antimon und ihre möglichen Begleiter durch Schwefelammonium von Kupfer, Cadmium, Quecksilber abgeschieden, so schliesst man den aus den Schwefelverbindungen dieser Metalle bestehenden Rest durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali wieder auf.

Aus dem Filtrat fällt Aetzammoniak Quecksilber; in die Lösung gehen Kupfer, Cadmium, — ersteres färbt die Lösung blau.

Will man die so erhaltene blaue Lösung auf Cadmium untersuchen, so setzt man zu derselben Schwefelammonium, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht gut aus, und kocht Niederschlag und Filter in einer Lösung von geschmolzenem salpetersauren Silber kurze Zeit; es geht nun alles Kupfer und Cadmium als neutrales, ammoniakfreies salpetersaures Salz in Lösung; man entfernt den Ueberschuss an salpetersaurem Silber durch Salzsäure, versetzt das Filtrat mit so viel Cyankalium bis der entstehende Niederschlag sich wieder löst, und schlägt das Cadmium durch Schwefelammonium nieder.

Hat man die durch Schwefelammonium niedergeschlagenen Schwefelverbindungen von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt, so dass Nickel und Kobalt im Rückstande bleiben, so schliesst man diesen Rückstand wiederum am besten durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali auf; die hierbei zum Vorschein kommenden Farbenerscheinungen genügen, um jede Spur Kobalt, oder erhebliche Mengen von Nickel zu erkennen.

C. Wenn beim Auflösen der Aufschlussschmelze in kochendem Wasser auch auf Zusatz von etwas Schwefelsäure und nach fortgesetzter Digestion ein Rückstand bleibt, so kann man — vorausgesetzt, dass alles Tellur in Lösung gegangen — im Rückstande Blei, Wismuth, Zinn, Gold und Antimon vermuthen.

Man wäscht den Rückstand vom Filter, auf dem derselbe gesammelt, setzt so viel Aetzkali hinzu, dass sich die Menge des Rückstands beim Kochen etwas vermindert, dann einen Ueberschuss von Salzsäure und etwas Weinsäure und kocht eine längere Zeit, verdünnt, filtrirt, wäscht anhaltend mit heissem Wasser, dass alles Chlorblei durch das Filter geht, und behält nur Zinnoxyd und möglicher Weise Gold auf dem Filter; bei dem Ueberschusse von Chlorkalium bleibt auch Wismuth in Lösung.

Aus dem Filtrat fällt man Antimon, Blei und Wismuth durch Schwefelwasserstoff, das gleichzeitig auch die kleine Menge Kupfer niederschlägt, welches bei Anwesenheit desselben als Stibiat in den Rückstand gegangen ist; bei Anwesenheit von Nickel sollte die als Stibiat in den letzteren gegangene kleine Menge hierbei in Lösung bleiben, indessen scheint sie in diesem Falle auch mit in die Fällung durch Schwefelwasserstoff — vielleicht durch Einwirkung des Antimons — niedergerissen zu werden.

Dem Niederschlage entzieht man Sb_2S_3 durch Schwefelammonium oder Schwefelkalium, schmelzt den Rückstand mit saurem schwefelsauren Kali, decantirt die Lösung vom Rückstande und trennt Blei und Wismuth in eben angedeuteter Weise.

Die beim Auflösen der ersten Aufschlussschmelze in Wasser erhaltene Flüssigkeit verhält sich wie die unter B besprochene und ist auch in derselben Weise zu untersuchen; nur kann man hier auf grössere Mengen von Antimon stossen, und bei Anwesenheit von Wismuth beim Schmelzen der Schwefelmetalle €uS, €dS, Hg S in saurem schwefelsauren Kali eine geringe Menge Wismuth haltenden Rückstandes vorfinden, den man jedoch nicht mit der Kieselerde der Filterasche verwechseln darf.

D. Antimon-haltige Erze ohne bedeutenden Silbergehalt behandelt man am besten wie folgt: man weicht die Schmelze in möglichst wenig kochendem Wasser auf, fügt einen Ueberschuss von festem Aetzkali hinzu, kocht einige Minuten, sodann setzt man einen Ueberschuss von Salzsäure und etwas Weinsäure hinzu und kocht noch eine Stunde; wenn nicht erhebliche Mengen Silber, Zinn oder Silicate gegenwärtig sind, so entsteht eine klare Lösung. Man verdünnt sehr stark und leitet ohne Rücksicht auf den bei dem Verdünnen sich etwa bildenden Niederschlag anhaltend Schwefelwasserstoff in dieselbe.

Der entstehende Niederschlag kann As_2S_3, Sb_2S_3, etc. CuS, CdS, HgS, aber auch noch Chlorsilber, Chlorschwefelblei, Chlorwismuth-Wismuthoxyd enthalten; man wäscht den Niederschlag vom Filter, kocht ihn unter Zusatz von etwas Kali und fügt eine Lösung von Kalium-Polysulphuret hinzu; es gehen dann As_2S_3, Sb_2S_3 etc. in Lösung, wogegen CuS, CdS, HgS, PbS, Ag_2S, Bi_2S_3 im Rückstande bleiben. Diesen Rückstand schliesst man von Neuem durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali auf.

Wenn in dem Erz neben Antimon viel Silber gegenwärtig ist, löst man die erste Aufschlussschmelze in mehr Wasser, lässt gut absitzen decantirt die Lösung, die das meiste Silber enthält, und fällt aus dieser dasselbe als Chlorsilber; den vom Decantiren verbleibenden Rückstand behandelt man nun wie vorhin angegeben, und verwendet das Filtrat vom Chlorsilber zum Verdünnen der mit Aetzkali, dann mit Salzsäure und Weinsäure erhaltenen klaren Lösung des Rückstandes.

E. Arsenreiche Erze stossen beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali viel Arsendampf aus und geben — wie schon oben erwähnt — weniger deutliche Farbenerscheinungen.

Man vermeidet den Arsen-Verlust beinahe gänzlich, wenn man solche Erze zunächst mit einem Gemenge von Soda und Schwefel im Porzellantiegel schmelzt und erst den beim Aufweichen dieser Schmelze im Wasser verbleibenden Rest an Schwefelmetallen, welche nur geringe Mengen von Arsen und Antimon enthalten, einer Schmelzung mit saurem schwefelsauren Kali unterwirft.

F. Es bietet keine Vortheile dar, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali den Rückstand in Lösung zu bringen, den man erhält, wenn man das zu untersuchende Erz mit Salpeter und Soda aufschliesst und die Schmelze in Wasser aufweicht.

G. An Stelle der Cupellation der zum Zweck der indirecten Bestimmung einiger Elemente erzeugten Niederschläge von Schwefelsilber kann man auch dieselben wiederum durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufschliessen, und aus dem Filtrat der Auflösung dieser Schmelze in Wasser das Silber als Chlorsilber fällen und so wägen.

Bestimmung der im Brunnenwasser vorhandenen Salpetersäure durch Indigo.

Von

Dr. J. M. van Bemmelen.

Durch Marx ist in dieser Zeitschrift, Bd. 7. S. 412, eine Methode zur Bestimmung von Salpetersäure durch Indigo veröffentlicht worden.

F. Goppelsroeder zu Basel hat eine Verbesserung derselben vorgeschlagen. *)

Als ich bei einer Untersuchung des Wassers der öffentlichen Brunnen zu Arnheim mich dieser verbesserten Methode bedienen wollte, wurde mir Veranlassung gegeben, sie zu prüfen. Es zeigte sich jedoch, dass sie auch in dieser verbesserten Form noch ihre Mängel hat und zur Entstehung grosser Fehler Veranlassung geben muss.

Die Methode Marx-Goppelsroeder ist folgende:

Mit einer Auflösung von salpersaurem Kali ($^1/_{100}$ Normal) wird eine beliebige, aber stark verdünnte Indigo-Lösung titrirt. Zu dem Zwecke mischt man eine gewisse Anzahl Cubikcentimeter der Salpeter-Lösung mit einem doppelten Volum conc. Schwefelsäure und tröpfelt von der Indigo-Lösung so lange hinein, als eine Entfärbung statt findet, d. h. bis die Auflösung eine grünliche Färbung angenommen hat. Diess muss unter stetem Schütteln, und etwas schnell geschehen.

Darauf wiederholt Goppelsroeder das Verfahren, fügt erst die gefundene Zahl der Cubikcentimeter der Indigolösung zu der Salpeterlösung und nachher die Schwefelsäure. Es erfolgt jetzt Entfärbung und man kann noch einige Tropfen Indigo hinzufügen, ehe man die grüne Färbung wieder erreicht. Auf dieselbe Weise bestimmt man die im Wasser enthaltene Salpetersäure und nimmt dazu 50 CC. Wasser und 100 CC. Schwefelsäure.

Goppelsroeder findet aus Bestimmungen mit Mengen von 3 bis 14 CC. der Salpeterlösung, die 0,54 Milligr. Salpetersäure ($N_2 \Theta_5$) im Cubikcentimeter enthält, dass:

---

*) Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge. I. 198.

1 CC. seiner Indigolösung entspricht: 0,242 bis 0,273 Milligr. Salpetersäure, und

1 CC. der Salpeterlösung 2,03 bis 2,23 CC. Indigolösung*), wenn er die Schwefelsäure zuerst beifügt, und die Indigolösung später hinzutröpfelt, wenn er also nach der Methode von Marx verfährt.

Wendet er die verbesserte Methode an, so erhält er eine bessere Uebereinstimmung.

Aus 10 Bestimmungen mit 15—50 CC. Salpeterlösung erhält er:

1 CC. Indigo = 0,275 bis 0,278 Milligr. Salpetersäure, oder

1 CC. Salpeterlösung = 1,93 bis 1,94 CC. Indigolösung.

Bei einer ersten Titrestellung der Indigolösung glaubte ich schon eine gute Uebereinstimmung zu finden. Die Salpeterlösung war $^1/_{100}$ normal, enthielt also 0,00054 Gramm $N_2 \Theta_5$ auf den Cubikcentimeter.

10 CC. Salpeterlösung	. . .	10,2 bis 10,4 CC. Indigo.
20 CC. „ „	. . .	20 „ „

Aber bei Anwendung der Methode auf das Wasser der verschiedenen Brunnen zeigte sich ein so grosser Unterschied, dass mir klar wurde, die Methode sei mangelhaft.

10 CC.	Wasser (Velperpoort)	0,1 CC.	Indigo		Unterschied:
50 CC.	„ „	0,4 CC.	„	statt 0,5 CC.	0,1 CC.
10 CC.	„ (Walstraat)	1,5 CC.	„		
50 CC.	„ „	5,35 CC.	„	„ 7,5 CC.	2,15 CC.
10 CC.	„ (Langstraat)	2,25 CC.	„		
50 CC.	„ „	8,5 CC.	„	„ 11,25 CC.	2,75 CC.
10 CC.	„ (Nieuwstraat)	11,3 CC.	„		
50 CC.	„ „	40 CC.	„	„ 56,5 CC.	16,5 CC.

Diese Zahlen zeigen an, wie bei zunehmender Menge der Salpetersäure die Methode unvollkommener wird.

Anfangs schien es mir, dass der Fehler in einer zu geringen Menge Schwefelsäure liegen könne, indem es sich zeigte, dass man bei Hinzufügung einer grösseren Menge Schwefelsäure oft eine neue Entfärbung des Indigos wahrnahm.

Bei verschiedenen Versuchen mit dreierlei Indigolösung von verschiedener Stärke hatte ich jedesmal aufgezeichnet, wieviel Cubikcentimeter Schwefelsäure schon zugefügt waren, als noch immer eine Ent-

*) Auf Seite 201 in Goppelsroeder's Abhandlung steht in der letzten Columne fehlerhaft: „Salpetersäure"; die Zahlen geben Salpeter an.

färbung statt gefunden hatte, und ebenso, wenn eine fernere Hinzufügung des Indigos nutzlos schien.

Beim Nachsehen der Zahlen zeigte sich als Resultat, dass die Menge der Schwefelsäure reichlich so gross sein muss, als das Volum der salpeterhaltigen Flüssigkeit addirt zum Volum der Indigolösung.

Fügt man nach der Vorschrift von Marx und Goppelsroeder nur das doppelte Volum des Salpetersäure enthaltenden Wassers an Schwefelsäure hinzu, so kann es oft vorkommen, dass das Volum der Indigolösung die endliche Menge des Wassers grösser sein lässt, als das Volum der Schwefelsäure.

Aus vielen folgen hier einige Beispiele:

a. Volum der Salpeterlösung in CC.	b. Volum des vorher zugefügten Indigo's. in CC.	Summe von a und b. CC.	Volum der Schwefelsäure, wobei erst eine Entfärb. stattfindet, ungefähr CC.	Endliches Volum der Schwefelsäure. CC.
2	8	10	10	—
2,5	7,5	10	10	13
5	21	26	20	—
10	40	50	45	65
5	13,5	18,5	20	26
7,5	20,5	28	20	30

Die letzte Zahlenreihe gibt die Menge der Schwefelsäure an, die hinzugefügt werden muss, um das Ende der Reaction zu erreichen. Man sieht daraus, dass es nicht genug ist, der Salpeterlösung das doppelte Volum Schwefelsäure hinzuzufügen, und dass ebensowenig ein Volum genügt, so gross als die Summe der Volumina Salpeterlösung und Indigo zusammen, denn auch in diesem Falle konnten durch mehr Schwefelsäure noch einige Cubikcentimeter Indigo über die Anzahl Cubikcentimeter, welche nach b hinzugefügt sind, entfärbt werden.

Aus der ausführlicheren Beschreibung in den beiden folgenden Beispielen geht das Alles noch deutlicher hervor.

1) 2,5 CC. Salpeterlösung und 6,4 CC. Indigo mit 8 CC. Schwefelsäure: Entfärbung. Noch 1 CC. tropfenweise hinzugefügt und noch Entfärbung beobachtet etc., bis die Menge der Schwefelsäure 13 CC. betrug. Mehr Schwefelsäure blieb ohne Wirkung.

2) Bei 10 CC. Salpeterlösung 23 CC. Indigolösung und 25 CC.

Schwefelsäure (also reichlich das doppelte Volum der Salpeterauflösung): Entfärbung.

Hinzugefügt 1 CC. Indigo: keine Entfärbung.

„ (in Portionen von 2 CC.) noch 15 CC. Schwefelsäure: keine Entfärbung.

„ noch 2 CC.: Entfärbung.

So sind im Ganzen 42 CC. Schwefelsäure hinzugefügt und noch 1 CC. Indigo.

Mehr Schwefelsäure bringt keine Entfärbung hervor. Auf eine wässrige Lösung von 10 CC. Salpeterlösung + 24 CC. Indigo = 34 CC. ist also eine Menge Schwefelsäure von 42 CC. nöthig gewesen.

Bei dieser Bestimmung sowohl, als bei allen folgenden ist keine als vollendet betrachtet worden, wenn nicht nach wiederholter Hinzufügung von Schwefelsäure und einer längeren Erwärmung des Kolbens über einer Gaslampe, der letzte Tropfen Indigo unverändert blieb. Ohne diese Vorsorge hat die Bestimmung keinen Werth.

Die Beurtheilung, ob die Entfärbung noch stattfindet, oder aufhört, ist durch einige Erfahrung leicht und mit genügender Sicherheit abzugeben.

Zuerst, wenn die Anzahl Cubikcentimeter des hinzugefügten Indigos klein ist, verändert sich die Farbe von hellgelb in ein deutliches Grün, wenn ein Tropfen Indigo zuviel hinzugefügt wird. Wenn 20—40 CC. Indigo verbraucht werden, ist dies nicht der Fall, obgleich eine doppelte Menge Schwefelsäure eine bemerkenswerthe Verdünnung, oder besser ein Lichterwerden der gelben Farbe, hervorbringt. Die Färbung verändert sich dann aus einem hell durchsichtigen Gelb in ein weniger durchsichtiges Rothbraun, sobald die Grenze erreicht ist. Erst ein halber Cubikcentimeter zuviel gibt die grüne Färbung. In der Veränderung der Durchsichtigkeit liegt der Uebergang, und das Auge gewöhnt sich bald, diesen sehr scharf zu erkennen, wenn man den Kolben gegen das Licht hält.

Hört durch fortgesetztes Hinzufügen von Indigo die Entfärbung auf, und erhält man so eine grüne oder blaue Färbung, so bringt eine Hinzufügung von Schwefelsäure mit oder ohne Erwärmung meistens eine neue Entfärbung zu Wege, und man sieht dann sehr deutlich und scharf die durchsichtig gelbe Farbe wieder erscheinen. Und gerade dann kann man das Ende am leichtesten erkennen, wenn bei Zufügung von 1—2 weitern Tropfen Indigos die Entfärbung nicht weiter als bis zu einem weniger

durchsichtigen Rothbraun geht, besonders wenn man den Kolben gegen das Licht hält.

Zwei Tropfen mehr geben darauf eine dunkelrothbraune Farbe mit Uebergang ins Grüne.

Ob nun die Hinzufügung von soviel Schwefelsäure, als dem $1^1/_5$- bis 2fachen Volum der schliesslich vorhandenen Wassermenge entspricht, nebst der Verbesserung von Goppelsroeder die Methode brauchbar macht, muss aus den folgenden Versuchen hervorgehen.

Salpeterlösung. CC.	Indigo, sofort hinzugefügt. CC.	Indigo, im Ganzen verbraucht. CC.	1 CC. Salpeter-Auflösung entsprechend Indigolösung. CC.
3	0	8,5	2,8
3	8,5	9	3
5	13,7	14,9	3
10	18	23,3	2,3
10	23,3	25,3	2,5

Für 10 CC. war die Uebereinstimmung also nicht genügend.

Ebenso verhält es sich bei einer schwächeren Indigolösung.

Salpeterlösung. CC.	Indigo, sofort hinzugefügt. CC.	Indigo, im Ganzen verbraucht. CC.	1 CC. Salpeter-Auflösung entsprechend Indigolösung. CC.
5	0	9,5	—
5	9,5	14	—
5	14	21	—
5	21	21,6	4,32
2	8	9,1	4,55
10	40	44	4,4

Aus dem Versuch mit 10 CC. Salpeterlösung lässt sich ableiten, dass 2 CC. nöthig gehabt hätten 8,8 CC. Indigo, während 9,1 verbraucht worden sind; und umgekehrt, dass 10 CC. Salpeterlösung 45,5 nöthig gehabt hätten, während 44 CC. Indigo verbraucht sind.

Der Unterschied ist also noch zu gross, als dass diese Methode, auch wenn Schwefelsäure genügend vorhanden ist, auf hinreichende Genauigkeit Anspruch machen könnte. Ausserdem geht aus einer Vergleichung der Zahlen hervor, dass die durch Goppelsroeder vorgenommene Verbesserung ganz unzulänglich ist. Aus dem zweiten Versuch ergibt sich, dass 9,5 CC. tropfenweise hinzugefügten Indigos hinreichend waren für 5 CC. der Salpeterlösung; aber wenn der Versuch drei Mal

wiederholt wurde, je nach Hinzufügung der im vorigen Versuch verbrauchten Menge, stieg die schliesslich nöthige Menge Indigo von 9,5 CC. auf 14, von 14 auf 21, von 21 auf 21,6 CC.

Die beiden letzten Versuche gaben nur darum ziemlich übereinstimmende Resultate, weil man dabei gleich von einer Menge Indigo ausging, die wenig Unterschied mit der aus dem vierten Versuch berechneten hatte.

Um dies näher zu untersuchen und zu erfahren, ob die Methode einigermaassen gute Resultate liefern kann, wurden die folgenden Reihen von Bestimmungen angestellt, obgleich mit einer andern Indigolösung, weil die ersten verbraucht waren.

5 CC. der Salpeterauflösung:

	Vor der Schwefelsäure beigefügte CC. Indigo.	CC. Schwefelsäure im Verhältniss zur Schlussmenge derbeigefügten Salpeterlös. + Indigolösung.	Im Ganzen verbrauchter Indigo. CC.	1 CC. Salpeterlösung entsprechend Indigolösung. CC.
I	0	× 0,3	3	0,6
II	3	„ 0,5	4,3	0,86
III	4,3	„ 0,8	8,4	1,68
IV	8,4	„ 0,9	11,7	2,34
V	11,7	„ 1,1	13,7	2,74
VI	13,7	„ 2,5	14,3	2,86

Bei einem Verfahren nach der Methode Marx-Goppelsroeder würde man mit einer Menge von 2 × 5 CC. Schwefelsäure und einem gewiss noch geringeren Resultat als in Versuch V. und VI. zufrieden gewesen sein. Auf dieselbe Weise aber fortfahrend wird eine Menge von mehr als 20 CC. Indigo erreicht, so dass hieraus hervorgeht, dass die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen viel zu niedrig sind.

VII	14,3	reichlich 2 mal	15,7	3,14
VIII	15,7	„	16,6	3,32
IX	16,6	„	17,3	3,46
X	17,6	„	18,2	3,68
XI	19,5	„	20,5	4,10
XII	21	„	Grenze erreicht 21,2 ist zu viel	4,20
XIII	21,5	„	Entfärbt sich nicht ganz	zu viel beigefügt.
XIV	22	„	bleibt etw. dunkl. als die vorige.	zu viel beigefügt.
XV	21	„	etwas zu viel.	—
XVI	21	„	gut.	4,20

Als 5 CC. Salpeterlösung mit 10 CC. Schwefelsäure vermischt wurden, während man den Indigo schnell hinzutröpfelte, und später noch so viel Schwefelsäure beifügte, dass die Menge 1,7 mal so viel betrug, als die Salpeterauflösung und der Indigo zusammen, wurden verbraucht 13,3 CC. Indigo (Bestimmung XVII.) ungefähr wie im Versuch V.

Bei einer Wiederholung mit 13,3 verbrauchte man 13,7 Indigolösung (Bestimmung XVIII).

Bei der zweiten Wiederholung 14,1 (Bestimmung XIX.) gerade so viel wie in Versuch VI. der ersten der oben genannten Bestimmungen, wozu die genügende Menge der Schwefelsäure gefügt worden ist.

Wir lernen hieraus:

1) Die Menge Schwefelsäure muss ungefähr das doppelte der wässrigen Flüssigkeit betragen.

2) Die grösste Menge Indigo wird erst verbraucht, wenn die rechte Menge Indigo gleich zum Wasser gefügt, und dann mit der Schwefelsäure gemischt wird. Tröpfelt man den Indigo später hinzu, dann verbraucht man nur etwas mehr als die Hälfte Indigo (bei einer Menge von 5 CC. der Salpeterlösung). Solange weniger Indigo hinzugefügt wird als entfärbt werden kann durch die anwesende Salpetersäure, bleibt ein Theil der Salpetersäure wirkungslos oder er verliert sich. Weder Hinzufügung von mehr Schwefelsäure, noch Erwärmung bis zur Kochhitze bringt dann den Indigo zur Entfärbung.

Man kann annehmen, dass die Salpetersäure sich verflüchtigt, ehe sie gewirkt hat, obschon man es am Geruch nicht merkt. Ich erachte das eben darum für wahrscheinlich, weil ein Zurücktitriren mit Salpeterlösung ganz unausführbar ist. Hat man nämlich zu viel Indigo beigefügt, so kann man die blaue Farbe durch Hinzutröpfeln von Salpeterlösung nicht verdrängen, es sei denn, dass die Menge derselben vielmal grösser ist, als die Berechnung ergibt.

Die Menge Indigo für 5 CC. Salpeterlösung beträgt also zwischen 20,5 und 21 CC.

Bei dieser Menge ist es nicht möglich zu bestimmen, ob ein Paar Tropfen Indigo (das ist 0,1 bis 0,2 CC.) zu viel oder zu wenig sind. 21 CC. waren nach 2 Control-Versuchen etwas zu viel.

Es wäre nun die Frage, ob durch verschiedene Mengen Salpeterlösung proportionale Mengen Indigo nach dieser Methode entfärbt werden könnten, mit andern Worten: ob der Titre der Indigolösung überhaupt festgestellt werden kann, und die Methode wirklich, sei es auch nur in

gewissen Grenzen der Genauigkeit, Werth hat. Zu diesem Zwecke machte ich die folgenden Versuche und verdünnte zuweilen noch die Salpeterlösung.

2,5 CC. Salpeterlösung:

Berechnet aus der vorigen Reihe Bestimmungen: 10,2 bis 10,5 CC. Indigo. Die Menge der Schwefelsäure stets gleich der doppelten Menge der wässrigen Flüssigkeit.

	Verdünnt mit Wasser. CC.	Sogleich vor der Schwefelsäure beigefügt. Indigo. CC.	Indigo beigetröpfelt bis zu CC.	1 CC. Salpeterlösung entsprech. Indigo. CC.
XX	—	0	6,4	2,56
XXI	—	6,4	7,4	2,96
XXII	—	7,2	7,55	3,02
XXIII	—	11,2	zu viel Ind. beigef.	—
XXIV	—	10,75	do.	—
XXV	—	10	10,3	4,12
XXVI	—	10,5	Gut	4,2
XXVII	2,5	10,3	10,5	4,2
XXVIII	10	10,4	10,5 à 10,6	4,2
		7,5 CC. Salpeterlösung:		
XXIX	—	0	16,9	2,26
XXX	—	19	19,4	2,58
XXXI	—	20	20,45	2,73
XXXII	—	33,5	zu viel Ind. beigef.	(bleibt blau)
XXXIII	—	32	do.	(schmutzig blau)
XXXIV	—	31	31,4	4,18
		10 CC. Salpeterlösung:		
XXXV	—	0	25,4	2,54
XXXVI	—	25	26,4	2,64
XXXVII	—	26,4	27,25	2,72
XXXVIII	40	42	zu viel	—
XXXIX	—	41	gleichm. rothbr.*)	4,1
		1 CC. Salpeterlösung:		
XL	—	0	3,6	3,6
XLI	4	4,2	zu viel	—
XLII	10	4,2	do.	—
XLIII	—	4,1	4,2 etwas zu viel	4,15

*) Noch 0,8 CC. Indigo färben die Auflösung dunkler undurchsichtig braun.

Ueberblicken wir jetzt die erhaltenen Resultate:

	Verbrauchter Indigo. CC.	1 CC. Salpeterlösung = Indigo. CC.
1 CC. Salpeterlösung	4,1 à 4,2	4,15
2,5 „ do.	10,5	4,2
5 „ do.	20,5 bis 21	4,1 à 4,2
7,5 „ do.	31,5	4,2
10 „ do.	41	4,1

Es geht daraus hervor, dass die Uebereinstimmung der Zahlen sehr befriedigend ist, und dass der Titre der Indigolösung mit grosser Genauigkeit gestellt werden kann: 1 CC. $= \frac{1}{4,15}$ CC. Salpeterlösung = 0,241 CC., worin 0,000131 Grm. $N_2 \Theta_5$ enthalten ist.

Vergleicht man dagegen die Mengen, die man durch Eintröpfelung des Indigos nach Hinzufügung der Schwefelsäure erhält, so dass man erst 1 Volum und nach und nach 2 Volum der wässrigen Flüssigkeit an Schwefelsäure zufügt, so erkennt man, dass die Resultate viel weniger übereinstimmen und bei kleinen Mengen Salpetersäure (1 CC. der Salpeterlösung) stark abweichen.

Bestimmung.	Salpeterlösung. CC.	Verbrauchter Indigo. CC.	1 CC. Salpeterlösung entspricht Indigo. CC.
XL	1	3,6	3,60
XX	2,5	6,4	2,56
XVII	5	13,3	2,66
XXIX	7,5	16,9	2,26
XXXV	10	25,4	2,54

Je schneller man den Indigo hinzutröpfelt, desto mehr wird man bei dieser Bestimmung nöthig haben. Je mehr Salpetersäure in der Flüssigkeit, desto weniger Indigo verbraucht man verhältnissmässig. Hätte man bei den vorigen Versuchen den Indigo immer gleichschnell hinzugetröpfelt, dann würden die Zahlen in der letzten Reihe gewiss regelmässig abnehmen.

Verfährt man also nach der Methode Goppelsroeder unter denselben Umständen, und mit wenig verschiedenen Mengen Salpetersäure, so kann man ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten, und daraus lässt sich erklären, dass Marx und Goppelsroeder scheinbar gute

Zahlen erhalten haben, obgleich ihre Methode in dieser Form ganz unbrauchbar ist.

Die Methode ist nur so brauchbar, wie ich sie schliesslich berichtigt habe. Man muss der salpetersauren Flüssigkeit, die wo möglich nicht über 0,5 Milligr. $N_2 \Theta_5$ im Cubikcentimeter enthalten darf, eine bestimmte Menge der titrirten Indigolösung beifügen, darauf $1^1/_2$ bis 2 Volum Schwefelsäure, darunter mischen und den Kolben, wenn es nöthig ist, einige Zeit über die Flamme bringen. Jetzt zeigt sich, ob die Menge Indigo zu gross oder zu klein war. Man wiederhole den Versuch mit einer kleineren oder grösseren Menge Indigo so oft, bis schliesslich die Farbe grünlich oder bei grösseren Mengen $N_2 \Theta_5$ weniger durchsichtig rothbraun bleibt. Im letzten Falle ist die richtige Menge Indigo erhalten.

Untersucht man Quellwasser auf ihren Salpetergehalt, so kann man in 10 CC. durch 3—4 Versuche sehr schnell die Grenze finden, vorausgesetzt dass man durch eine andere Reaction auf Salpetersäure die anwesende Menge der Salpetersäure zuerst geschätzt hat.

Die Bestimmungen werden sehr schnell gemacht, weil das Zusetzen der Schwefelsäure und des Indigos, das Schütteln und Erwärmen in wenig Augenblicken vollendet ist. Zwei bis drei Bestimmungen kosten nicht mehr Zeit, als eine gewöhnliche Titriranalyse. Die Methode scheint viel umständlicher zu sein, als es in Wirklichkeit der Fall ist. Hat man die nöthige Erfahrung erworben und Alles (Bürette mit Indigo, einige Kölbchen, Cüvette mit Schwefelsäure) in Bereitschaft gesetzt, so ist die ganze Bestimmung in kurzer Zeit vollendet, und dabei eine grosse Genauigkeit erzielt worden. Will man die Genauigkeit nicht weiter als bis auf 1 CC. der Indigolösung treiben (1 CC. Indigo = 0,000131 Gr. $N_2 \Theta_5$), so sind oft zwei Bestimmungen genügend.

Aus nachstehenden Beispielen kann man dies ersehen.

Zum Ueberflusse sei bemerkt, dass bei jeder der folgenden Bestimmungen die obengenannten Vorsorgen in Bezug auf das Zufügen der genügenden Menge Schwefelsäure, das Erwärmen der Auflösung und die Beurtheilung der Endreaction genau beobachtet sind.

Brunnenwasser aus dem öffentlichen Brunnen in der Ketelstraat zu Arnheim:

10 CC. Wasser.				
Reaction mit Eisenvitriol.	Versuch.	Sofort beigefügt. Indigo. CC.	Im Ganzen verbrauchter Indigo. CC.	
Ziemlich starker brauner Ring.	I	10	17,4	Also nöthig 24 CC. Indigo.
	II	17,4	18,5	
	III	19	21,4	
	IV	23,5	24	
Der öffentliche Brunnen in der «Weverstraat»:				
Starker brauner Ring.	I	15,5	21,8	Also nöthig 27,4 - 27,5 Ind.
	II	23	23,8	
	III	24	25	
	IV	26	27,4	
	V	27,5	genug	
	VI	28	zu viel	
Der öffentliche Brunnen in der «Nieuwstraat»:				
Ziemlich starker brauner Ring.	I	25	zu viel	22 CC.
	II	22	genug	
Der öffentliche Brunnen in der «Bovenbeckstraat»:				
Nichts.	I	0,1	zu viel	0,5 Indigo.
	II	0,2	0,5	
Der öffentliche Brunnen auf «het Eiland»:				
Brauner Ring.	I	10	13,5	15,5 à 16,5 Ind.
	II	14	15,4	
	III	17	etwas zu viel	
Der öffentliche Brunnen in der «Kortestraat»:				
Starker brauner Ring.	I	25	etwas zu viel	Also nöthig 24 à 24,5 CC.
	II	22,5	23,75	
Der öffentliche Brunnen in der «Spoorwegstraat»:				
Brauner Ring.	I	20	viel zu viel	8 à 9.
	II	0	7,5	
	III	9,3	etwas zu viel	
Der öffentliche Brunnen auf «het nieuwe plein»:				
Schwächerer brauner Ring.	I	7	zu viel	6,2
	II	6	zu wenig	
	III	6,2	gut	

Auch bei diesen Analysen wurden dieselben Erscheinungen beobachtet, die oben beschrieben sind, z. B. bei dem öffentlichen Brunnen auf dem «Schoolplaats»:

	Versuch.	Sofort beigefügter Indigo. CC.	Im Ganzen verbrauchter Indigo. CC.	Endvolumen der Schwefelsäure. CC.	Entfärbung der zuerst hinzugef. Menge Indigo durch Schwefels. CC.
10 CC. des Wassers	I	0	11,5	40	—
	II	13	14,3	40	ungef. 25
	III	16	16,5	45	„ 25
	IV	17	gut	50	„ 25

Das Hinzutröpfeln des Indigos zu den mit 20 CC. Schwefelsäure vermischten 10 CC. Brunnenwasser ergab ein viel zu niedriges Resultat. Man kam in 4 Versuchen von 4,5 auf 17 CC. Indigo. Die Menge der Schwefelsäure, durch welche die erste Entfärbung bewirkt wurde, war wieder ungefähr dem Volumen Salpeterlösung + Indigo gleich (vorher beigefügt), wogegen mehr Schwefelsäure nöthig war, um das Maximum entfärbten Indigos zu erhalten.

Dass die Menge Indigo von 17 CC. richtig war, wurde durch eine Bestimmung festgestellt in 50 CC. Wasser:

50 CC.	V.	81	82	200	zwischen 100 à 150.

Absichtlich wurde weniger als 85 = 5 × 17 CC. Indigo zugesetzt; dann konnte auch noch mehr Indigo entfärbt werden. Einen zweiten Versuch, wobei 85 CC. Indigo auf einmal zugefügt wurden, musste ich aus Mangel an Indigolösung unterlassen.

Der Salpetergehalt dieser Brunnenwasser hätte noch genauer bestimmt werden können, wenn jedesmal noch ein Paar Versuche zur schärferen Bestimmung der Grenzen gemacht worden wären, doch wird diess meistens wohl überflüssig sein.

In dem zu Arnheim untersuchten Wasser der verschiedenen Brunnen wurde für 10 CC. von 0,1 bis 27,5 CC. Indigo verbraucht, also gefunden von 0,0131 Milligr. — 3,57 Milligr. $N_2 \Theta_5$ in 10 CC.

Das ist im Liter 1,3—357 Milligr. Salpetersäure ($N_2 \Theta_5$).

Es ist schwer die Genauigkeit zu verfolgen, welche Goppelsroeder bei seinen Bestimmungen erreicht hat. — Auf seine Weise verfahrend hat er gewiss bei Quantitäten von 15—50 CC. Salpeterlösung (das ist Quantitäten von 8—27 Milligr. $N_2 \Theta_5$), denen er weniger Schwefelsäure, als die Summe der wässrigen Lösungen betrug, zugefügt hatte, eine grosse Uebereinstimmung gefunden, aber in den von ihm untersuch-

ten Wassern war die Menge der Salpetersäure vielfach schwankend, und also müssen unter seinen Bestimmungen manche weniger genau sein.

Es wundert mich, wie es Goppelsroeder entgehen konnte, dass das Resultat seiner zweiten Reihe Bestimmungen (nach der verbesserten Methode) zur Titrestellung der Indigolösung mit seiner Verbesserung im Widerspruch steht. Er würde dadurch die Unvollkommenheit seiner Methode entdeckt haben.

Aus seiner ersten Reihe Titre-Bestimmungen (nach der Marx'schen Methode) lässt sich berechnen:

1 CC. Salpeterlösung = 2,03 bis 2,23 CC. Indigo oder 1 CC. Indigo = 0,275 bis 0,278 Milligr. $N_2\Theta_5$.

Somit ist nach der verbesserten Methode weniger Indigo verbraucht worden, als nach der Methode Marx in der ersten Reihe, während doch gerade hier mehr Indigo hätte erforderlich sein sollen.

Hätte Goppelsroeder seine Verbesserung auf Quantitäten von 3 bis 5 CC. Salpeterlösung angewendet, so hätte er für den Werth von 1 CC. Salpeterlösung, in Cubikcentimeter Indigo ausgedrückt, noch höhere Zahlen erhalten als 2,23 und hätten sich also viel grössere Abweichungen von 1,93 gezeigt. Der Titre der Indigolösung von Goppelsroeder ist für kleine Quantitäten Salpetersäure zu hoch gestellt *) und man kann demnach annehmen, dass seine Salpetersäurebestimmungen für diejenigen Brunnenwasser ziemlich ungenau sind, welche weniger Salpetersäure enthalten als die Salpeterlösung.

---

*) Sein Resultat lässt sich indess sehr gut erklären. Er hat bei der ersten Reihe Bestimmungen von 3 bis 15 CC. Salpeterlösung genommen und in der zweiten Reihe Bestimmungen von 15 bis 50 CC. gewählt. Je mehr Salpeterlösung man nimmt, je geringere Resultate erhält man, je grösser wird also der Fehler. Sein erster Versuch mit 20 CC. Salpeterlösung bestätigt diess.

Er findet bei demselben:

1 CC. Salpeterlösung = 1,8 CC. Indigo, also weniger Kubikcentim. Indigo als in den Versuchen, die Reihe I aufweist, und bei denen weniger als 20 CC. Salpeterlösung genommen worden waren.

Damit übereinstimmend findet Goppelsroeder das höchste Resultat an Cubikcentim. Indigo da, wo er die kleinste Quantität Salpeterlösung genommen hat (3 CC.). Gefunden 1 CC. = 2,23 Indigo; es gilt diess bis auf einige Ausnahmen für alle seine Bestimmungen.

6	CC. Salpeterlösung	. . gefunden	1	CC.	= 2,16	CC.	Indigo,
10,5	„ do.	. . „	1	„	= 2,03	„	„
13,5	„ do.	. . „	1	„	= 2,09	„	„
14,3	„ do.	. . „	1	„	= 2,06	„	„

Es gilt dies besonders von seinen Bestimmungen der Salpetersäure in Schnee- und Regenwasser *).

Schliesslich noch ein Wort über die Genauigkeit der Methode, wie sie von mir angewendet worden ist.

Bei der Titrestellung meiner Indigolösung erhielt ich:

Salpeterlösung. 1 CC. enthält 0,131 Milligrm. $N_2 \Theta_5$.	CC. Indigo waren			1 CC. Salpeterlösung entspricht Indigo. CC.
	zu viel:	zu wenig:	genug:	
1 CC. . . .	4,2	4,1	—	4,15
2,5 „ . . .	10,7	10,4	10,5	4,1
5 „ . . .	21,5	20,5	21	4,2
7,5 „ . . .	32	31	31,4	4,2
10 „ . . .	42	—	41	4,1

Daraus wird abgeleitet: 1 CC. Salpeterlösung entspricht 4,15 CC. Indigo.

Im Allgemeinen ist also eine Grenze von 0,05 CC. zu viel oder zu wenig gefunden bei einer Menge von 1 CC. der Salpeterlösung, sei sie verdünnt oder unverdünnt; eine Unsicherheit von 0,05 $\times$ 0,131 Milligr. $N_2 \Theta_5$ = 0,00655 Milligr, auf eine Menge von 0,54 Milligr. $N_2 \Theta_5$., das ist = 1,2%.

Für grössere Mengen Salpetersäure ist die absolute, nicht die relative Genauigkeit geringer; aus obigen Zahlen darf man annehmen, dass bei einer Menge von 10 $\times$ 0,54 = 5,4 Milligr. $N_2 \Theta_5$ in 10—50 CC. Wasser gelöst, die Grenze der Reaction gefunden war bis auf 0,5 CC. zu viel oder zu wenig; also wieder bis auf 1,2%, eine Unsicherheit von 0,5 $\times$ 0,131 = 0,0655 Milligr. auf eine Menge von 5,40 Milligr.

Verfährt man bei den Bestimmungen der Salpetersäure im Brunnenwasser mit derselben Genauigkeit wie bei der Titrestellung, dann wird also der Fehler unbedeutend sein. Meistens wird man zufrieden sein, wenn man die Grenze innerhalb 0,1 CC. bis 1 CC. gefunden hat bei einem Verbrauch von 1 bis 50 Indigo.

Man hat im Allgemeinen, auf 1 Liter berechnet, für die Menge Salpetersäure.

$A = 100 (n \pm \beta) (0{,}131 (1 \pm \alpha)$ Milligr. $= 13{,}1\, n \pm 100 \times 13{,}1\, n\, \alpha \pm 13{,}1\, \beta \pm 100\, \alpha\, \beta$, worin α der Fehler in der Titrestellung der Indigo-

*) Professor Goppelsroeder, Mittheilungen, Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, Band 4, S. 139.

lösung, β der Fehler in der Bestimmung der Salpetersäure, n die Anzahl der verbrauchten CC. Indigolösung bedeutet.

α ist oben gestellt auf $\frac{1,2}{100}$, und β auf 0,1 bis 1 CC.

Die letzte Zahl $\alpha\beta$ kann, wie verständlich, vernachlässigt werden.

Für n = 1 CC. und $\beta = 0,1$ CC. hat man also:

$$A = 13,1 \pm 0,131 \times 1,2 \pm 1,31$$

ein Fehler im Maximum von $\pm$ 1,45 Milligr. auf 13,1 Milligr. Salpetersäure im Liter, also ungefähr ein Zehntel.

Für n = 40 CC und $\beta = 1$ CC. hat man:

$$A = 40 \times 13,1 \pm 40 \times 0,131 \times 1,2 \pm 13,1 = 524 \pm 6,28 \pm 13,$$

ein Fehler im Maximum von $\pm$ 19,2 Milligr. auf eine Menge von etwa einem halben Gramm $N_2\Theta_5$ im Liter, also ungefähr 4 $^0/_0$. Dass der Fehler fast immer viel geringer sein wird, und durch Vermehrung der Controlversuche zu verringern ist, braucht keine weitere Erläuterung.

Arnheim (Holland), Januar 1872.

Ueber Blutfarbstoffe.

Briefliche Mittheilung von

Heinrich Struve.

Hiermit erlaube ich mir Ihnen die briefliche Mittheilung zu machen, dass es mir gelungen ist, aus dem Blute zwei Farbstoffe abzuscheiden, die sich durch charakteristische Eigenschaften von einander scharf unterscheiden.

Der eine Farbstoff, überaus leicht löslich in Wasser wie in Alkohol, schwer löslich in Aether, bildet im trocknen Zustande eine dunkel-grünbraune Masse, die ohne Aufblähen verkohlt unter Hinterlassung einer Asche, die durch Eisenoxyd stark gefärbt ist. Diese Asche, die Spuren von Alkalien enthält und deswegen schwach alkalisch reagirt, besteht im übrigen aus Eisenoxyd, Phosphorsäure und Kieselsäure.

Dieser Farbstoff wird aus seiner Lösung in Wasser durch Zusatz von Säuren gefällt, ohne im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich zu sein. Weder der Farbstoff, noch die durch Säuren erhaltenen Niederschläge geben bei geeigneter Behandlung mit Salmiak und Eisessigsäure

die für Blut so charakteristischen Häminkrystalle. Die Lösungen des Farbstoffes, selbst sehr verdünnte, geben mit Guajactinctur und Terpentinöl die bekannte blaue Färbung, ebenso begünstigen sie die Ueberführung der Pyrogallussäure in Purpurgallin, worüber ich mich schon an einer anderen Stelle ausgesprochen habe.

Bei der Prüfung mit dem Spectroskop zeigt dieser Farbstoff die Erscheinungen, die nach W. Preyer*) dem Sauerstoff-Hämatinalkali zukommen.

Allen angeführten Eigenschaften nach nähert sich dieser Farbstoff dem von Wittich**) zuerst unter dem Namen Hämatin bezeichneten, von dem auch besonders hervorgehoben ist, dass er keine Häminkrystalle gibt.

Der andere Farbstoff scheidet sich in Form kleiner dunkel blauschwarzer mikroskopischer Krystalle aus, die in grösseren Quantitäten und nach dem Trocknen an Indigo erinnern, zumal bei Betrachtung im reflectirten Lichte.

Diese Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Säuren unlöslich, in Alkalien dagegen, selbst in verdünnten, nach und nach vollkommen löslich und zwar mit braun-rother, stark tingirender Farbe. Die Auflösung in Kali verändert sich beim Kochen nicht, es entweicht kein Ammoniak; ebenso gibt diese Lösung mit dem Nessler'schen Reagens keine Reaction.

Aus solchen alkalischen Lösungen, die bei gehöriger Concentration dasselbe Absorptionsspectrum wie die Lösungen des amorphen Farbstoffes zeigen, wird der Farbstoff durch Zusatz von Säuren in amorphem Zustande niedergeschlagen, ohne im Ueberschuss der Fällungsmittel löslich zu sein. Der durch Essigsäure erhaltene dunkelbraune Niederschlag gibt nach dem Trocknen und nach Zusatz von Salmiak und Eisessigsäure die schönsten Häminkrystalle. Ebenso erhält man Häminkrystalle, wenn man die alkalischen Lösungen eindampft und den Rückstand unmittelbar mit Essigsäure behandelt.

Die Krystalle sind in concentrirten Säuren wenig löslich, — so färbt sich conc. Schwefelsäure nur nach und nach grünlich-gelb, ohne dass man eine Gasentwickelung oder Verkohlung der Krystalle beobachten kann. Ebenso wirkt conc. Salpetersäure, mit der man die Krystalle kochen kann, ohne eine andere Einwirkung beobachten zu können, als dass sich

*) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871. Seite 200 und Taf. II. Spect. 9, 10 u. 11.

**) Journ. f. prakt. Chem. 1854, Bd. 61, S. 11.

die Säure schwach grünlich-gelb färbt. Ebenso wenig wirkt conc. Salzsäure, ja selbst Königswasser zerstört erst nach längerem Kochen die Krystalle. Eisessigsäure ist durchaus ohne Einwirkung, man kann die Säure über den Krystallen abdampfen, ohne irgend welche Veränderung derselben beobachten zu können. Setzt man zu den Krystallen auf dem Objectglase Spuren von Salmiak und dann Eisessigsäure in bekannter Weise, so nimmt die Säure dort, wo Spuren von Salmiak sind, eine dunkelbraune Farbe an und beim Erkalten scheiden sich auf diesen Stellen die schönsten Häminkrystalle aus.

Kocht man in einem Probircylinder diesen Farbstoff mit Eisessigsäure nach Zusatz von Chlornatrium oder Salmiak, so erhält man bald eine braunrothe klare Lösung. Alle Krystalle sind verschwunden. Giesst man jetzt die Säure auf ein Uhrglas, so scheiden sich beim Erkalten und Verdunsten der Säure grössere dunkele Krystalle aus, so dass schliesslich die überstehende Säure wasserhell zurückbleibt. Diese neuen Krystalle sind die ausgezeichnetsten und reinsten Häminkrystalle. Hierin besitzen wir somit ein Verfahren, um reine Häminkrystalle darzustellen, was bisher noch eine ungelöste Aufgabe war.

Bei höherer Temperatur verkohlt dieser Farbstoff ohne sich aufzublähen, dabei den Geruch nach verbrennenden stickstoffhaltigen Substanzen verbreitend. Die Destillationsproducte reagiren stark alkalisch. Die rückständige Asche besteht aus reinem Eisenoxyd, das sich in Salzsäure vollständig auflöst und in dieser Lösung kann man selbst mit Hülfe der Molybdänsäure die Gegenwart der Phosphorsäure nicht nachweisen.

Diesen krystallinischen Farbstoff kann ich nach den mir vorliegenden literarischen Angaben nur mit dem von R. Virchow*) bezeichneten mikroskopisch-krystallinischen Pigmente Hämatoidin identificiren, das nach den Angaben von W. Preyer**) bisher weder aus dem Hämoglobin noch aus Blut dargestellt worden ist. Auch die von W. Preyer mitgetheilte Abbildung der Hämatoidinkrystalle spricht dafür, man muss nur die ganz kleinen schwarzen Krystalle für Hämatoidin nehmen, während die grösseren hellen und dunkeln anderen krystallinischen Gebilden zukommen.

In wie weit diese Gleichstellung richtig ist, kann erst durch fortgesetzte Beobachtungen zur Entscheidung gebracht werden.

*) Leider fehlen mir hier die gesammelten Abhandlungen von R. Virchow. Berlin 1862.

**) Preyer, S. 186 und Taf. III. 6.

Zu meinen bisherigen Blutstudien verwendete ich Ochsen- und Truthahnblut. Aus beiden Blutarten sind die genannten Farbstoffe dargestellt und zwar nicht nur zu mikroskopischen Reactionen, sondern in grösseren Quantitäten, so dass ich bald zur Elementaranalyse des krystallinischen Farbstoffes schreiten kann.

Ueber die Darstellung dieser Farbstoffe aus dem Blute erwähne ich hier nur, dass dazu Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniak unter bestimmten Temperatur-Verhältnissen in Anwendung kommen. Ich entziehe erst dem Blute den amorphen Farbstoff, erhalte dabei einen Blutrückstand, der die schönsten Häminkrystalle gibt, und aus diesem ziehe ich dann den krystallinischen Farbstoff aus.

Ueber das Verhältniss dieser Farbstoffe zu den Blutkrystallen, wie überhaupt zum Hämoglobin, maasse ich mir noch kein bestimmtes Urtheil an, so wichtig auch gerade eine Entscheidung darüber wäre. Nur muss ich darauf hinweisen, dass W. Preyer auf's Bestimmteste angibt, dass in der Asche von reinen Blutkrystallen nur Eisenoxyd nachzuweisen sei. Dieses Factum berechtigt zum Schluss, dass in den neuen Blutkrystallen nur der krystallinische Blutfarbstoff enthalten sein muss.

Hiermit breche ich diese briefliche Mittheilung ab, mir vorbehaltend, in meiner schon angekündigten Schrift «Vorschrift zur Untersuchung verdächtiger Flecke auf Blut und Samen» auf die angedeuteten Thatsachen in möglichster Ausführlichkeit einzugehen.

Tiflis, 20. März 1872.

Ueber die verschiedenen Methoden der Phosphorsäure-Bestimmung neben Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia.

Von

J. V. Janovsky,

Assistent am k. deutschen Polytechnikum zu Prag.

Alle Methoden, welche die Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia bezwecken, zerfallen in zwei Abtheilungen und zwar umfasst die erste alle diejenigen Methoden, welche eine Abscheidung der Phosphorsäure a priori gestatten, wohingegen die zweite jene, bei denen eine vorläufige Abscheidung der Phosphorsäure, in

Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde, von Kalk und Magnesia nöthig ist. Die letzteren Methoden sind in der Regel da anzuwenden, wo es sich um gleichzeitige Bestimmung der Basen handelt. Die Anzahl dieser Methoden ist viel bedeutender und darum handelt es sich hauptsächlich um die Abscheidung der Phosphorsäure von Eisenoxyd und Thonerde, da überdies die Trennung von Kalk und Magnesia in den meisten Fällen gleich bleibt und keine grossen Schwierigkeiten bietet.

Die Beurtheilung verschiedener Methoden hat nur dann einen Werth, wenn die Controlversuche unter gleichen Umständen vorgenommen werden, und wenn sie sich alle auf ein bestimmtes Maass beziehen. Als Maassstab zur Beurtheilung der Trennungsmethoden bediente ich mich der directen Phosphorsäurebestimmungsmethode, da es ja schliesslich immer darauf ankommt, die Phosphorsäure als phosphors. Ammon-Magnesia abzuscheiden; um aber auch unter gleichen Umständen zu arbeiten, bediente ich mich einer Normallösung, von welcher ich bei jedem Versuche eine gleiche Anzahl von Cubiccentimetern verwendete; bei der Normallösung nahm ich das Verhältniss des Eisenoxydes und der Thonerde zur Phorphorsäure so, dass ein genügender Ueberschuss der genannten Oxyde zugegen war, da dies der in der Praxis am meisten vorkommende Fall ist.

Die Normallösung bereitete ich nun folgendermaassen:

19,760 Grm. von reinem phosphorsauren Natron ($2\,NaO, HO, PO_5 + 24$ aq.), dessen Gehalt an Phosphorsäure ich mit der directen Methode bestimmte (und welcher 20,446 Proc. betrug, wobei ich die Correctur von 1 Mgrm. pro 54 CC. Filtrat in Anwendung brachte*), wurden in einen Literkolben gebracht, in Wasser gelöst und dann mit einem Ueberschusse von Eisenchlorid-, Chloraluminium-, Chlorcalcium- und Chlormagnesium-Lösung (deren beiläufiger Gehalt mir bekannt war) versetzt, nachträglich so viel Salzsäure zugefügt, als eben zur Lösung der gebildeten Phosphate nöthig war, und schliesslich mit Wasser bis zu 1000 CC. verdünnt.

Der Gehalt an Phosphorsäure war mir bekannt und er betrug pro Liter 4,0401 (100 Thl. $2\,NaO, HO, PO_5 + 24$ aq. entsprechen 20,446, folglich entspr. 19,760 . . . . 4,0401.)

Die Basen bestimmte ich nach dem Fresenius'schen Verfahren. (Modificat. der Otto'schen Methode.)

*) Ich nahm 20,446 als Mittel einiger übereinstimmender Versuche.

Die Analyse ergab pro Liter

Phosphorsäure (berechnet) . . .	4,040.
Eisenoxyd	16,957.
Thonerde	20,474.
Kalk	10,244.
Magnesia	11,058.

Auf die vorhin beschriebene Art bereitete ich mir einige Liter, davon wurden immer 100 CC. zu jeder Bestimmung verwendet.

Als Correctur für den Verlust, der durch die Löslichkeit der phosphors. Ammon-Magnesia bedingt ist, bediente ich mich der von Fresenius festgestellten: 1 Mgrm. Niederschlag pro 54 CC. Filtrat.*)

1. Indirecte Methode nach Sonnenschein.

Das ursprüngliche ältere Verfahren (Journ. f. prakt. Ch. Bd. LIII. S. 343) wurde von Fresenius modificirt (Zeitschr. f. analyt. Ch. Bd. III. 446). Ich führte die Methode derart aus, dass ich 100 CC. der Normallösung mit einem Ueberschuss von molybdäns. Ammon, dem ich früher Salpetersäure zugesetzt hatte, auf 40° C. erwärmte und diese Temperatur 24 Stunden erhielt. Nachdem ich mich durch Uebersättigung einer klaren Probe mit molybdäns. Ammon überzeugt hatte, dass alle Phosphorsäure ausgefällt worden, brachte ich den Niederschlag auf's Filter, wo er mit Wasser, dem ich molybdäns. Ammon und etwas Salpetersäure ($20\,HO, — 1\,NH_4O, MoO_3, — 5\,HO, NO_5$) zugesetzt, ausgewaschen wurde.

Der so behandelte Niederschlag wurde dann in 5 CC. Ammon gelöst, das Filter mit kaltem Wasser gewaschen und die Lösung mit Magnesiasolution behandelt.

Dabei erhielt ich folgende Resultate:

	a.	b	c.
Gewicht der pyrophosphors. Magnesia mit Correctur	0,63002	0,62944	0,6308
Gew. der PO_5 (statt 0,404) . . .	0,402973	0,402670	0,403485
Also statt 100 PO_5	99,75	99,67	99,87
	Im Mittel	99,76.	

*) Vergleiche hierzu Kissel, vergleichende Untersuchungen über die gewichts- und maassanalytische Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure. Diese Zeitschr. 8, S. 173. — Fresenius, Neubauer und Luck, Ueber die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger. Diese Zeitschr. 10, S. 134. R. F.

Die Verlustquellen sind unbedeutend — die Ausfällung ist immer dann eine vollständige, wenn ein genügender Ueberschuss von molybdäns. Ammon da ist — und wenn man nur etwas geübter in derartigen Bestimmungen ist, so wird man nie zweimal ausfällen müssen. — Handelt es sich um eine genaue Bestimmung der Phosphorsäure neben relativ viel Eisenoxyd, so ist diese Methode ausschliesslich anzuempfehlen. Der einzige Uebelstand ist der, dass man die Basen in einer getrennten Portion bestimmen muss.

Die Sonnenschein'sche Methode war besonders in letzterer Zeit der Gegenstand vieler Untersuchungen, so dass es geradezu unnütz wäre, noch jetzt ihre Brauchbarkeit weiter beweisen zu wollen.

2. Indirecte Bestimmung der Phosphorsäure nach Girard mit metallischem Zinn.

Das Verfahren von Girard (Compt. rend. 54, S. 468) ist eine Modification des Reissig'schen,*) ausgedehnt auf die Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde.

Bei dieser Methode ist es nöthig, dass die Lösung eine salpetersaure sei. Diese Lösung wird nun im Wasserbade erwärmt und die (4—6 fache nach Girard) 6—8 fache Menge Stanniol (bezogen auf die Menge der Phosphorsäure) zugesetzt; man fährt mit dem Erwärmen so lange fort, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hat. — Alle Phosphorsäure, Zinnoxyd, etwas Eisenoxyd und Thonerde bleiben im Niederschlage. — Man filtrirt dann, wäscht kalt und löst den Niederschlag in möglichst wenig Königswasser in der Wärme, versetzt die Lösung mit Ammon, dann Schwefelammonium im Ueberschusse und digerirt einige Zeit.

Der gebildete Niederschlag wird dann abfiltrirt und im Filtrate die Phosphorsäure mit Magnesiasolution gefällt.

Die drei bestübereinstimmenden Versuche ergaben:

---

*) Die Methode von Reissig (Journ. f. prakt. Chem. LXIX. 269) ist eine Anwendung der Phosphorsäure-Bestimmung nach Reynoso (Lieb. u. Kopp 1851) als Trennung von den Oxyden der 3. und 4. Gruppe. — Girard bewies, dass sie bei Gegenwart von grösseren Mengen Eisen und Thonerde unanwendbar sei, da ein Theil derselben in den Zinnniederschlag übergeht, was Reissig nicht beachtete; darum modificirte er das Verfahren in obiger Weise.

	a.	b.	c.
Gewicht der phosphors. Magnesia mit Correctur	0,62920	0,62856	0,62960
Daraus berechnete Phosphorsäure .	0,402439	0,402050	0,402717
In Procenten statt 100	99,64	99,51	99,68
	Im Mittel	99,61.	

Die Resultate sind fast so hoch wie bei der Sonnenschein'schen Methode, jedoch ist dies nicht von der Richtigkeit der Methode, sondern von den Verunreinigungen des käuflichen Zinns bedingt. Auch richtet sich die Differenz verschiedener Bestimmungen nach der Menge des angewandten Zinns. Da das käufliche Zinn Arsen enthält, so wird dies mit der Phosphorsäure als arsensaures Zinn gefällt und man findet dann im Niederschlage der phosphors. Ammon-Magnesia stets deutliche Spuren von Arsensäure, deren Menge natürlich im directen Verhältniss zur Menge des angewandten Zinnes steht, und da man genöthigt ist, wenigstens die 6—8fache Menge der muthmaasslichen Phosphorsäure zu nehmen, so wird dadurch die Fehlerquelle vergrössert.

Da die Lösung, die ich verwendete, eine salzsaure war, so musste ich sie in eine salpetersaure überführen; ich erreichte dies durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure. (Nach 6maligem Eindampfen erhielt ich erfahrungsgemäss eine chlorfreie Flüssigkeit).

Was die Quantität des Zinns anbelangt, so wendete ich die 6fache Menge an, da bei der 4fachen (Girard gibt an 4—5) mir es nie gelang, die Phosphorsäure vollkommen abzuscheiden. (Es bezieht sich die Quantität des Zinns auf die muthmaassliche Menge der Phosphorsäure.) Mehr anzuwenden ist darum nicht rathsam, weil einerseits viel Verunreinigungen in die Lösung gebracht werden, andererseits auch mehr Eisenoxyd und Thonerde mitgerissen wird.

Diese Methode eignet sich mehr zur Bestimmung der Phosphorsäure, da die Bestimmung der Basen durch die Verunreinigungen des käuflichen Zinns sehr erschwert wird. Wenn man bei dieser Methode richtig verfährt, so darf der Eisenniederschlag nur gering sein; es ist ferner räthlich, nur einen geringen Ueberschuss von Salpetersäure zuzusetzen und ebenso das Zinn in feinen Streifchen anzuwenden, da sonst die Einwirkung viel zu stürmisch vor sich geht, — auch ist es nöthig, das Erwärmen 4—5 Stunden fortzusetzen, da sich der Niederschlag sonst sehr schwer absetzt.

3. Trennungsmethode nach F. J. Otto.

Diese Methode wurde ursprünglich für die Trennung der Phosphorsäure von Thonerde vorgeschlagen und erst später auch auf Eisenoxyd übertragen (Berz. Jahresb. 1870). Fresenius wendete sie modificirt auch für die Trennung der Phosphorsäure von Eisen, Thonerde, Kalk und Magnesia an.

Diese Methode wird in der Art ausgeführt, dass man zunächst die Phosphorsäure mit Eisenoxyd und Thonerde, letztere als bas. essigs. Salze, abscheidet. Aller Kalk und alle Magnesia befinden sich dann im Filtrate. Der Niederschlag wird in wenig (verdünnter) Salzsäure gelöst, mit einer sehr concentrirten Weinsäurelösung im Ueberschuss versetzt und mit Ammon übersättigt. Nach dem Erkalten fällt man die Phosphorsäure mit Magnesiasolution.

Den Niederschlag filtrirte ich nach 12 Stunden ab,*) löste ihn in Salzsäure und fällte, nachdem ich eine ganz geringe Menge Weinsäure zugesetzt, die phosphors. Ammon-Magnesia mit Ammon.

Dabei erhielt ich:

	a.	b.	c.
An pyrophosphors. Magnesia . . .	0,62972	0,62818	0,62934
Phosphorsäure	0,402794	0,401822	0,402540
Statt 100 PO_5	99,70	99,505	99,64

Der Verlust ist hier etwas grösser, als bei der Sonnenschein'schen Methode, da man die Phosphorsäure zweimal ausfällen muss, jedoch sind die Differenzen nicht bedeutend. Die Methode gewährt aber den grossen Vortheil, dass man auch das Eisenoxyd und die Thonerde etc. neben der Phosphorsäure bequem bestimmen kann.

Bei dieser Bestimmung ist es unumgänglich nothwendig, die Thonerde und das Eisen mit der Phosphorsäure früher abzuscheiden, da ja

---

*) Nach Städeler (Kopp u. Lieb. 1857, S. 665) ist es angezeigt, den Niederschlag zur Zerstörung der org. Substanz im Porzellantiegel zu glühen, den Rückstand im Wasserbade mit Salzsäure zu digeriren und aus der Lösung mit Ammon die phosphors. Ammon-Magnesia abzuscheiden, da immer etwas basisch-weinsaure Magnesia mitgefällt wird (vergl. hierzu Fresenius, Anleit. zur quant. Anal., 5. Aufl., S. 135, 6. Aufl., S. 159. R. F.). Das ist zwar immer der Fall, aber ebenso richtig ist es (was auch Städeler angibt), dass immer Spuren von Eisen und Thonerde mitgefällt werden, man also auch beim zweitenmaligen Fällen eine sehr geringe Menge Weinsäure zusetzen muss, dann wird keine Thonerde und auch keine merkliche Spur bas. weins. Magnesia mehr gefällt.

die Gegenwart des Kalkes es unmöglich macht, sogleich mit Weinsäure zu trennen. Zur Lösung des Eisen- und Thonerdeniederschlages ist eine womöglich geringe Menge Salzsäure anzuwenden. Ob man eine genügende Menge von Weinsäure zugesetzt hat, erkennt man an der Färbung der mit Weinsäure versetzten und mit Ammon übersättigten Flüssigkeit; diese muss hellgelb sein und nur dann kann man sicher sein, dass sich nicht mit der Phosphorsäure geringe Mengen von Thonerde und Eisen niedergeschlagen haben. Die Weinsäure ist in concentrirter Lösung zu verwenden. Es ist unumgänglich nothwendig, den Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia noch einmal zu lösen, da er stets eine geringe Menge von basisch weinsaurer Magnesia enthält (Otto gibt an, dass dies nur dann nöthig wäre, wenn der Niederschlag von körniger Beschaffenheit sei). Um über diesen Punkt in's Klare zu kommen, stellte ich Versuche an; diese ergaben mir immer zu hohe Resultate, wenn die Ausfällung nur einmal vorgenommen wurde; — ich erhielt:

	a.	b.	c.
Pyrophosphor. Magnesia	0,63604	0,63304	0,6322
Phosphors.	0,406870	0,404879	0,4044
Statt 100	100,695	100,20	100,099

Der Niederschlag bei a war von körniger Beschaffenheit, die Niederschläge von b und c aber normal.

Die Bestimmung nach Otto ist für jeden Fall anwendbar, wo ein Ueberschuss von Eisenoxyd und Thonerde vorhanden ist, kann aber selbst bei geringeren Mengen der genannten Oxyde verwendet werden, wenn man der Lösung vor der Abscheidung mit essigs. Natron eine (eventuell titrirte) Eisenchloridlösung zusetzt.

Jedoch ist die Methode nicht in dem Falle räthlich, wenn ein sehr grosser Ueberschuss von Eisen und Thonerde vorhanden ist, da die praktische Ausführung Schwierigkeiten bietet und auch die Genauigkeit der Methode leidet, indem man eine sehr grosse Menge von Weinsäure anwenden muss, welche zu einer nachträglichen Bildung von viel Ammonsalz Anlass gibt, das dann lösend auf den Phosphorsäure-Niederschlag einwirkt.*)

*) Ich kann nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, dass die Erfahrungen des Verfassers mit denen von F. Knapp (d. Zeitschr. 4, 151) im Widerspruche stehen. R. F.

4. Methode von Fresenius.*)

Dem Uebelstande, den ich eben erwähnte, hat Fresenius dadurch abgeholfen, dass er einen Theil des Eisens im Voraus abschied.

Es ist dies eine wesentliche Modification der Otto'schen Methode, welche in allen Fällen sehr geeignet ist, wo ein grosser Ueberschuss von Eisenoxyd vorhanden ist; dabei gestattet sie eine leichte Bestimmung der Basen neben der Phosphorsäure.

Ich kann dieses Verfahren als bekannt voraussetzen, da jetzt fast alle Bestimmungen nach demselben ausgeführt werden.

Die wesentlichsten Punkte sind die Reduction des Eisenchlorids zu Chlorür und dann die partielle Oxydation mit Chlorwasser; bei letzterer ist besonders darauf zu achten, dass man nur so lange Chlorwasser zusetzt, bis die Lösung röthlich erscheint. (Siehe ält. Meth. von Fresenius, Journ. f. p. Ch. XLV., S. 266.)

Das weitere Verfahren ist nun folgendes: Im Niederschlage befindet sich alle Thonerde, alle Phosphorsäure, jedoch nur der Antheil des Eisens, der durch Chlorwasser oxydirt wurde. (Das Eisen und die Thonerde als bas. phosphorsaure, resp. essigsaure Salze.) Der Niederschlag wird in HCl gelöst, die Lösung mit schwefligsaurem Natron reducirt und das Eisen als Oxyduloxydhydrat gefällt. Das Filtrat enthält dann die Thonerde und Phosphorsäure neben Aetzkali etc., man versetzt es mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure und trennt die Phosphorsäure nach Otto.

	a.	b.	c.
Gewicht der pyrophosphors. Magnesia mit Correctur	0,62904	0,62874	0,62920
Daraus Phosphorsäure	0,402358	0,4021774	0,4024614
Statt 100	99,59	99,55	99,618

Diese Methode ist immer vorzuziehen, wenn es sich um Abscheidung der Phosphorsäure neben grossen Mengen von Eisenoxyd und Thonerde handelt; der grosse Vortheil ist der, dass sie eine leichte Bestimmung des Eisens und der Thonerde gestattet. Man hat hauptsächlich darauf zu achten, dass man nicht zu viel Chlorwasser zusetzt, damit nicht un-

*) Diese Methode ist der älteren Fresenius'schen ähnlich; sie unterscheidet sich von ihr aber durch die Trennung der Phosphorsäure von Thonerde, F. bezweckt diess mit Chlorbaryum und Ammon (nach Wackenroder); die Methode wurde im Journal f. prakt. Chem. XLV., S. 263 veröffentlicht.

nützerweise mehr Eisen oxydirt wird als nöthig ist um alle Phosphorsäure zu binden.

Ob man genügend viel Chlorwasser zugesetzt hat, erkennt man an der röthlichen Färbung, deren Erscheinen durch die Bildung von bas. essigsaurem Eisenoxyd bedingt ist. Der vom Chlorwasser nicht oxydirte Theil des Eisens geht natürlich in das Filtrat über.

Ebenso wie bei der Otto'schen Methode hat man zur Lösung des Niederschlages wenig Salzsäure anzuwenden — hier besonders, da man mit Aetzkali neutralisiren muss. — Auch hier ist eine doppelte Ausfällung der Phosphorsäure räthlich.

Im Anschluss an die neuere Methode von Fresenius will ich noch sein ursprüngliches Verfahren besprechen. Es unterscheidet sich von dem neuen hauptsächlich durch die Trennung der Phosphorsäure von Thonerde. Die partielle Abscheidung des Eisens wird ebenso wie beim neuen bezweckt, das alkalische Filtrat, welches alle Phosphorsäure und Thonerde enthält, wird nach der Neutralisation mit Salzsäure, mit Ammon übersättigt und nachträglich so lange Chlorbaryumlösung zugesetzt, als noch ein Niederschlag gebildet wird. Die Flüssigkeit wird dann einige Zeit kalt digerirt.

Im Niederschlage befindet sich sämmtliche Phophorsäure und Thonerde, erstere theils an Thonerde, theils an Baryt gebunden; man bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und löst in Salzsäure. Die Lösung übersättigt man mit kohlensaurem Baryt und versetzt dann mit Aetzkali unter mässigem Erwärmen, lässt absitzen, fällt in der überstehenden Flüssigkeit den in Lösung übergegangenen Baryt mit etwas kohlensaurem Natron und filtrirt. Die Phosphorsäure ist nun an Baryt gebunden. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, übersättigt mit Ammon und fällt schliesslich mit Magnesiasolution. Die Trennung nach Wackenroder bietet in der praktischen Ausführung einige Schwierigkeiten, auch birgt sie grössere Verlustquellen wie aus Folgendem ersichtlich ist.

	a.	b.	c.
Gewicht der pyrophosph. Magnesia mit Correctur	0,62806	0,62848	0,62722
Daraus Phosphorsäure	0,401732	0,4020008	0,401182
	99,435	99,50	99,30

Die Differenz erscheint nicht so gross, wenn man das complicirte Verfahren von Wackenroder bedenkt. Besonders schliesst die Trennung

mit kohlens. Baryt und Aetzkali eine bedeutendere Fehlerquelle in sich, da das Auswaschen grösserer Mengen von schwefelsaurem Baryt sehr unvollkommen von Statten geht. Auch nimmt diese Methode viel Zeit in Anspruch, so dass ihr die neuere jedenfalls vorzuziehen ist.

5. Trennungsmethode von H. Rose (auch anwendbar bei Gegenwart von Thonerde.)

Die ursprüngliche Methode von H. Rose (Poggendorff, Ann. 76, S. 218) ist bei Gegenwart der Thonerde unanwendbar, sie wurde aber von ihm selbst modificirt für die Anwesenheit von Thonerde. (Journ. f. prakt. Ch. XLVIII. 252, — Monatsber. d. Berl. Acad. 1849, S. 42.)

Rose bezweckt die Trennung der Eisen- und Thonerde-Phosphate von Kalk und Magnesia mit kohlensaurem Baryt. Den Niederschlag, der alle Phosphorsäure, das Eisenoxyd, die Thonerde nebst überschüssigem Barytsalz enthält, löst man in Salzsäure und entfernt den Baryt mit Schwefelsäure. Zur Trennung der Phosphorsäure von Thonerde und Eisen wendet H. Rose die Berzelius'sche Methode an.

Zu diesem Behufe wird die von Baryt freie salzsaure Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt und sammt dem Niederschlage zur Trockene verdampft, der Rückstand mit der gleichen bis anderthalbfachen Menge reiner Kieselsäure und der 6fachen Menge kohlensaurem Natron vermischt, in einen Platintiegel gebracht und zur Rothgluth erhitzt, — die zusammengesinterte Masse wird dann mit Wasser aufgeweicht, behufs der Abscheidung der Kieselsäure und des kieselsauren Thonerdenatrons mit kohlensaurem Ammoniak behandelt und nach längerem Stehen filtrirt, — das Filtrat wird zunächst mit Salzsäure (schwach), dann mit Ammon (stark) übersättigt und schliesslich die Phosphorsäure mit Magnesiasolution gefällt.

Die Beleganalysen ergaben mir folgende Resultate:

Gewicht der pyrophosphorsauren			
Magnesia	0,62802	0,62840	0,62860
Phosphorsäure	0,40171	0,401949	0,402142
Statt 100	99,43	99,49	99,54.

Die Phosphorsäure wird mit kohlensaurem Baryt vollkommen abgeschieden, es findet also hier kein Verlust statt.

Man hat nur zu berücksichtigen, dass ein zu grosser Ueberschuss den weiteren Vorgang erschwert, indem der sich nachträglich bildende schwefels. Baryt sich schlecht auswaschen lässt. — Das Eindampfen der

Flüssigkeit sammt dem Niederschlage geht sehr langsam vor sich, besonders wenn die Flüssigkeit dicklich zu werden anfängt. (Man hat vorgeschlagen, der Flüssigkeit, ehe sie teigig wird, etwas Kieselsäure zuzusetzen, indem die Masse dann bröklig wird und eher trocknet.) Was die Menge der zu verwendenden Kieselsäure betrifft, so genügt in den meisten Fällen die gleiche Quantität, und nur wenn ein sehr grosser Ueberschuss von Thonerde vorhanden ist, benöthigt man die anderthalbfache Menge Kieselsäure, bezogen auf das Gewicht des Rückstandes.

Es ist nicht nöthig das Gemisch des Rückstandes, der Kieselsäure und des kohlensauren Natrons (zu dem man auch etwas salpetersaures Natron zusetzen kann, in welchem Falle die Operation schneller vor sich geht) zu schmelzen, sondern nur etwa $^1/_2$ Stunde lang der Temperatur auszusetzen, bei welcher die Masse zusammensintert.

Nach der älteren Methode verfuhr man so, dass man diese zusammengesinterte Masse mit Wasser aufweichte, dann die Lösung abfiltrirte; im Rückstande befand sich ein Theil Kieselsäure neben Eisenoxyd und kieselsaurem Thonerdenatron, in der Lösung war aber auch noch ein Theil Kieselsäure als kieselsaures Natron gelöst, und diese Lösung wurde erst dann mit kohlensaurem Ammon behandelt. — Jetzt, bei der neueren Methode, versetzt man die mit Wasser aufgeweichte Masse sogleich mit kohlensaurem Ammon ohne sich um den ungelösten Theil zu kümmern, — dabei erspart man eine Filtration, mithin eine Verlustquelle.

Das Filtriren des Kieselsäure enthaltenden Niederschlages ist schwierig, da der Niederschlag ungemein voluminös ist und nach Stunden langem Auswaschen immer noch phosphorsaures Alkali zurückhält. — Es mag wohl die Differenz der Resultate am meisten der Trennung mit Kieselsäure zugeschrieben werden. Diese Trennung hat Berzelius speciell für Phosphorsäure von Thonerde vorgeschlagen; es hat die Kieselsäure den Zweck, unlösliches Thonerde-Kieselerde-Alkali (Berzelius) zu bilden, da sonst nur lösliches Thonerde-Alkali entstehen möchte. — Keinesfalls ist die Methode bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd und Thonerde anzuwenden, da sie dann zu grosse Verlustquellen birgt, welche sich mit der Menge der angewandten Kieselsäure steigern.

Man hat dies zu umgehen gesucht, indem man die ursprüngliche Trennung beibehielt — die Trennung der Phosphorsäure von Eisen und Thonerde (nach Abscheidung des Baryts) aber nach der Otto'schen Methode vornahm. Ich führte einige Versuche darnach aus und erhielt befriedigende Resultate, im Mittel statt 100 — 99,612.

Es ist leicht einzusehen, dass diese Methode dem Otto'schen Verfahren nicht viel nachgibt, indem die Phosphorsäure mit Baryt gut abgeschieden wird und nur höchstens die Filtration des schwefelsauren Baryts eine Verlustquelle bietet. — Anzuempfehlen ist sie nur für Lösungen, wo kein zu grosser Ueberschuss von Eisenoxyd da ist, kann aber in solchen Fällen immer eher als das ursprüngliche Verfahren angewendet werden.

6. Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia nach F. Schulze.

Diese Methode wurde im Journ. f. prakt. Chemie, Bd. LXXVII. (201) veröffentlicht und zwar speciell für die Bestimmung der Phosphorsäure neben viel Eisenoxyd und Thonerde mit besonderer Berücksichtigung der Ackererdenanalyse.

Da dieses Verfahren keine besondere Ausbreitung erlangte, will ich in die Details der Methode eingehen.

In die salzsaure Lösung, der man zweckmässig etwas Chlorammonium zusetzt und die man vorher entsprechend verdünnt, tröpfelt man Antimonsuperchlorid; dabei entsteht ein Niederschlag, der alle Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde mitreissen soll. — Der Niederschlag wird abfiltrirt und, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, mit Aetznatronlösung, der man etwas kieselsaures Natron zugesetzt hat, gekocht; man lässt nun erkalten und filtrirt die Flüssigkeit. Im Niederschlage befindet sich antimonsaures Natron, Eisenoxyd, Kieselsäure und ein Theil kieselsaures Thonerde-Natron; das Filtrat wird zunächst mit Salzsäure, dann mit Ammon übersättigt, eingedampft, der eingeengten Flüssigkeit nochmals Ammon zugefügt und dann filtrirt. Der Niederschlag enthält einen Theil der Kieselsäure und einen Theil der Phosphorsäure, an Thonerde gebunden, — das Filtrat aber enthält die Hauptmenge der Phosphorsäure. Der Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt und behufs der Abscheidung der Kieselsäure die Lösung zur Trockene eingedampft; die trockene Masse wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und endlich filtrirt. — Das Filtrat, welches neben der Phosphorsäure einen Theil Thonerde enthält, versetzt man mit Weinsäure und fügt es zu der Flüssigkeit, welche die Hauptmasse der Phosphorsäure enthält. — Aus dieser Flüssigkeit wird dann die Phosphorsäure mit Magnesiasolution gefällt.

Ich hielt mich correct an das Verfahren von Schulze; es ist mir aber nicht gelungen, übereinstimmende Resultate zu erlangen.

Die drei bestübereinstimmenden Resultate sind:

	a.	b.	c.
Pyrophosph. Magnesia mit Corr.	0,62162	0,62062	0,62010
Phosphorsäure	0,397732	0,39696	0,396641
Statt 100	98,42	98,26	98,18.

Diese Methode gibt durchaus zu niedrige Resultate, was sich bei der complicirten Operation auch erwarten lässt.

Es heisst ausdrücklich im ursprüglichen Artikel, dass alle Phosphorsäure mechanisch mit niedergerissen wird; ich konnte jedoch in keinem Falle dieses vollkommene mechanisch Mitniedergerissenwerden erzielen, das Filtrat enthält immer deutliche Mengen von Phosphorsäure. Man erleidet also schon hier einen Verlust, da ein Theil Phosphorsäure in der Lösung bleibt; das andauernde Kochen mit Aetznatron und kieselsaurem Natron ist eine missliche Operation, da die Flüssigkeit gallertartig wird und stark stösst. Die nachfolgende Filtration bietet auch eine Verlustquelle, da von der gallertartigen Masse immer Phosphorsäure zurückgehalten wird, die sich selbst durch anhaltendes Kochen nicht entfernen lässt, auch geht das Auswaschen sehr langsam vor sich. Die darauf folgende Operation, nämlich die Abscheidung der kieselsauren Thonerde und die nachträgliche Abscheidung der Kieselsäure sind ebenfalls als langwierig zu bezeichnen. Die Anwendung des kieselsauren Natrons kann füglich nicht umgangen werden, da sie die partielle Trennung der Thonerde von Phosphorsäure bezweckt, indem sich schwer lösliches kieselsaures Thonerde-Natron bildet; nebenbei sieht man sich noch genöthigt, die zweite Parthie der Thonerde von Phosphorsäure mit Weinsäure zu trennen. Es ist anzurathen, nicht viel kiesels. Natron zu verwenden, da sich sonst die Methode nicht zu Ende führen lässt, denn das Abscheiden so grosser Mengen von Kieselsäure ist immer mit grösseren Verlusten an Phosphorsäure verbunden. Daraus ersieht man auch, dass diese Methode gar nicht geeignet sein kann für die Analyse von Substanzen, wie Ackererden, Eisensteinen etc., die neben relativ wenig Phosphorsäure viel Thonerde resp. Eisenoxyd enthalten, ob zwar sie speciell für erstere empfohlen wurde. — Ein Ueberschuss genannter Substanzen erschwert geradezu die Ausführung. — Es ist auch womöglich ein grosser Ueberschuss von Aetznatron zu vermeiden, da man ja dann mit Salzsäure übersättigen muss. — Die Bestimmung des Eisens, der Thonerde, des Kalkes und der Magnesia ist bei dieser Methode ausser Acht zu lassen, da erstens die Thonerde in zwei Parthien getheilt wird

und da ferner mit dem Niederschlage (Antimonsäurehydrat) nicht alles Eisen und alle Thonerde gefällt wird; es erschwert dies jedenfalls die Bestimmung, da man diese Körper in zwei Parthien zu bestimmen hat. Es bietet also dieser Umstand auch keinen Vorzug, der die Ungenauigkeit der Phosphorsäure-Bestimmung entschuldigen könnte. Wenn man nun das unangenehme Operiren mit Antimonsuperchlorid bedenkt, so ist leicht einzusehen, warum diese Methode keine Verbreitung erlangen konnte.

7. Methode von Fuchs.

Diese wurde ursprünglich zur Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd und Thonerde vorgeschlagen und später erst auf Kalk und Magnesia ausgedehnt.

Bei dieser Bestimmung ist es erst nöthig, den Kalk und die Magnesia von dem Eisen, der Thonerde und Phosphorsäure abzuscheiden, es geschieht dies hier mit kohlensaurem Baryt (genau wie bei der Rose'schen Methode). Die salzsaure Lösung der Phosphate, aus der man den Baryt mit Schwefelsäure entfernt hat, wird eingeengt, mit Aetzkali übersättigt und dann mit einem grösseren Ueberschusse von kieselsaurem Kali versetzt. Die so erhaltene schleimige Masse verdünnt man mit Wasser und kocht anhaltend. — Man muss das Kochen einige Stunden fortsetzen und erhält auf diese Art alles Eisen und alle Thonerde, gebunden an Kieselsäure. und kieselsaures Thonerdealkali im Niederschlag. Die Lösung (die gallertartig wird) wird mit dem Waschwasser vereinigt. Im Filtrat befindet sich sämmtliche Phosphorsäure und ein Theil der Kieselsäure. Dasselbe wird nun mit Salzsäure angesäuert, zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen und von der Kieselsäure abfiltrirt. — Im Filtrate fällt man dann nach dem Uebersättigen mit Ammon die Phosphorsäure mit Magnesiasolution aus. — Die Resultate, welche ich erhielt, sind durchaus nicht befriedigend. Ich konnte bei aller Vorsicht übereinstimmende Resultate nicht erlangen.

	a.	b.	c.
Gewicht der pyrophosphorsauren Magnesia mit Correctur . . .	0,61386	0,6080	0,6100
Phosphorsäure	0,392649	0,388901	0,39018
Statt 100	97,19	96,26	96,58

Die Ausführung der Methode ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da das Kochen mit kieselsaurem Kali ungemein langsam von

Statten geht und ein starkes Stossen nicht vermieden werden kann, selbst wenn die Flüssigkeit verdünnt ist. Diese Operation nimmt 2—3 Stunden in Anspruch, das Filtriren ist womöglich noch langwieriger, ebenso das Auswaschen, auch findet hier ein bedeutender Verlust statt, da die gallertartige Masse selbst nach 2tägigem Auswaschen Phosphorsäure zurückhält.

Die Metalloxyde neben der Phosphorsäure genau zu bestimmen ist geradezu unmöglich.

Im Anschluss an diese Methoden will ich noch einige erwähnen, die keine Anwendung gefunden haben, da sie schon im Principe falsch waren; so die Methode von Chancel (Compt. rend. XLIX.) mit salpetersaurem Silber, da hierbei die Phosphorsäure nicht vollständig ausgefällt wird.

Die zweite Methode von Chancel (auch veröff. im ch. Centralb. 1860, 270) scheitert an dem Umstande, dass sowohl Eisen und Thonerde, als auch etwas bas. salpeters. Wismuth sich neben dem phosphorsauren Wismuth ausscheiden; den Niederschlag als phosphorsaures Wismuth zu wägen ist somit nicht zulässig, — auch wird bei dem Verfahren nicht alle Phosphorsäure abgeschieden (Will) und so kann sie auch nicht zur Abscheidung der Phosphorsäure dienen.*) — Die Methode von Warrington (Chem. News 1864. X. 1.), die auf der Ausfällung der Phosphorsäure mit essigsaurem Blei (in schwach salpeters. Lösung) beruht, ist wegen der merklichen Löslichkeit des phosphorsauren Bleioxyds unanwendbar.

Prag, im April 1872.

Eine technische Salpetersäure-Bestimmung betreffend.

Von

Dr. Mohr.

In Bd. 9 S. 406 dieser Zeitschrift ist die Salpetersäure-Bestimmung von Hager mitgetheilt, wonach die salpetersauren Salze durch Glühen mit reiner Kleesäure in Kohlensäure übergeführt und dann alkalimetrisch gemessen werden sollen. Dabei heisst es: «Chlormetalle, wenn sie gegenwärtig sind, irritiren das Resultat in keinerlei Weise.»

---

*) Vergl. hierzu Birnbaum und Chojnacki, d. Zeitschr. 9, 203, ferner Fresenius, Neubauer und Luck, das. 10, 135. R. F.

Da ich schon früher entgegenstehende Beobachtungen gemacht habe, so habe ich diesen Gegenstand noch einmal vorgenommen.

Reines Chlornatrium wird, im Platintiegel mit krystallisirter Kleesäure erhitzt, reichlich zersetzt. Salzsäure entweicht und kleesaures Natron bleibt im Reste zurück. Durch Glühen verwandelt es sich in kohlensaures Natron, etwas Kohle scheidet sich aus, wie es die kleesauren Salze gegen die Theorie thun, die Kohlenoxydgasflamme bricht zwischen dem Tiegel und Deckel hervor. Der Rest ist alkalisch.

1 Grm. reines Sal gemmae mit 2 Grm. Kleesäure in dieser Weise behandelt, nach dem Auflösen wegen der Kohle filtrirt, erforderten mit Normalsalzsäure gemessen, 9,9 CC.; es waren also $9{,}9 \times 0{,}05846 = 0{,}578$ Grm. Kochsalz zersetzt worden, d. h. mehr als die Hälfte.

Es wurde nun 1 Grm. Sal gemmae in gleicher Weise mit 2 Grm. Kleesäure bis zum Glühen erhitzt, dann in den Tiegel noch einmal 2 Grm. Kleesäure und einige Tropfen Wasser gebracht, wobei starkes Aufbrausen stattfand, und das Gemenge durch Glühen zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit erforderte 13,6 CC. Normalsalzsäure und diese ensprechen 0,795 Grm. Chlornatrium. Es war also bei der weiteren Operation mehr als $^3/_4$ des Chlornatriums zersetzt. Es ist keine Frage, dass man durch wiederholte Glühungen mit Kleesäure das Chlornatrium ganz und gar zersetzen kann.

Es wurde sodann 1 Grm. Sal gemmae mit 2 Grm. Kleesäure in einem Kölbchen erhitzt und die entwickelten Gasarten durch einen Aspirator in reines Wasser übergeführt. Dieses Wasser mit Salpetersäure angesäuert und mit Silberlösung gefällt, gab 1,340 Grm. Chlorsilber.

Es bestätigt dies die Zersetzung des Chlornatriums und die Entwicklung von Salzsäure, die aber nach obigen Versuchen nicht mehr zweifelhaft war.

1 Grm. Jodkalium mit 2 Grm. Kleesäure bis zum Glühen erhitzt gab eine weisse geschmolzene Salzmasse, welche gelöst 4 CC. Normal-Salzsäure erforderte. Es war also $4 \times 0{,}16611 = 0{,}664$ Grm. Jodkalium zersetzt worden. Man sah übrigens die violetten Dämpfe aus dem Tiegel treten. Der geglühte Rest enthielt auch noch Jod (Kupferlösung, Untersalpetersäure).

1 Grm. Kalisalpeter mit 2 Grm. Kleesäure bis zum Glühen erhitzt, erforderte 9,8 CC. Normal-Salzsäure; es war also 0,9908 Grm. Salpeter, also fast die ganze Menge, zersetzt.

Darnach ist die Aeusserung, dass Chlormetalle von der Kleesäure

nicht irritirt würden, nicht richtig, und man würde nach Hager's Methode jedesmal Kochsalz für Natronsalpeter bestimmen.

Die Sache liegt auch ganz anders, wie bei der Methode von Persoz, die Salpetersäure durch den Gewichtsverlust mit doppelt chromsaurem Kali zu bestimmen.

Dies Salz ist ein neutrales Salz ungeachtet seiner 2 At. Chromsäure, da es das Jodkalium nicht zersetzt, was bei der kleinsten Menge freier Chromsäure geschieht.

Verbesserung am Gasometer.

Von

Dr. Mohr.

Das Pepys'sche Gasometer hat im Gebrauch die Unannehmlichkeit, dass man beim Füllen desselben 2 Eimer Wasser zu viel hat, die man unterbringen muss, und dass man beim Entleeren wieder 2 Eimer Wasser nothwendig hat, die mit Gefässen in das obere Becken gehoben werden müssen. Wenn man auch das ausfliessende Wasser in einer untergesetzten Bütte aufnehmen kann, so bleibt das Heben des Wassers aus dieser Bütte sehr mühsam. Um beide Uebelstände zu beseitigen, habe ich dem Gasometer eine Pumpe aus Zink zugefügt, und dem Ganzen einen bestimmten Platz im Laboratorium angewiesen, wodurch sich seine Anwendbarkeit in einem Maasse erhöhte, wie es kaum vorauszusehen war.

Das Gasometer steht auf einem ovalen Becken (s. Taf. IV Fig. 7. a.) von Zink, dessen Inhalt etwas grösser als der des Gasometers selbst ist. Ein Brettchen von Holz, was auf dessen Rande aufliegt, trägt jenes zunächst. Die Pumpe besteht aus einem Zinkrohr von 70^{mm} innerem Durchmesser, und einer Höhe von $1{,}3^{m}$. Die Kolbenstange trägt am Boden der Pumpe einen Eimer mit Kautschukventil, und ebenso trägt das Rohr selbst am Boden ein Ventil aus einer runden Kautschukplatte, die auf einer mit runden Löchern (10^{mm} Durchmesser) versehenen Bodenplatte in der Mitte durch eine Schraube befestigt ist. Das Bodenventil ist mit einer Schraube von der Weite des Rohrs aufgesetzt und lässt sich abschrauben, um an das Ventil kommen zu können. Wenn die Kautschukplatte fest aufliegt, so schliesst sie vollkommen an, die

Pumpe bleibt immer gefüllt. Die Art der Bewegung der Pumpe ergibt sich ohne weiteres aus der Zeichnung. Jeder Kolbenhub fördert ungefähr $^1/_2$ Liter Wasser, so dass das Gasometer mit 50—60 Hüben gefüllt ist, wozu kaum 2 Minuten gehören, während das Ausleeren in das Gasometer je nach der Weite der Röhre 2—3 Minuten dauert. Es dient der Apparat ebensowohl als Gasometer, wie als Aspirator, und als letzterer besonders bei analytischen Arbeiten.

Eine Füllung des Gasometers mit Sauerstoff aus 85—90 Gramm chlorsaurem Kali und halb soviel Pyrolusit dauert, wenn die Gefässe vorbereitet sind, 10—12 Minuten, und es hindert nichts, dass der Assistent während der Vorlesung eine zweite Füllung besorgen kann. Bei einem Inhalt von 25—30 Liter können alle Verbrennungsversuche glänzend durchgeführt werden.

Während des Verbrauches des Sauerstoffes auf dem Experimentirtisch hat ein Diener nur das obere Becken mit der Pumpe voll Wasser zu halten, um den ganzen Druck des Gases, der natürlich gegen Ende abnimmt, zu erhalten. Der Gasdruck, der anfangs 80 Cm. beträgt, nimmt ab bis auf 30 Cm.

Diese unvermeidliche Ungleichheit des Druckes wird einigermaassen durch den Ausströmungshahn ausgeglichen.

Viel mehr Anwendung findet der verbesserte Apparat in der analytischen Chemie als Aspirator. Eine Menge Zersetzungen lassen sich durch blosses Kochen nicht ohne Uebelstände zu Ende führen, während sie durch einen constanten Luftstrom leicht und ohne Verlust durchgeführt werden.

Um das Gasometer als Aspirator zu gebrauchen, wird die untere seitliche Oeffnung, durch welche die Gase eingelassen werden, durch einen Kork verschlossen, in welchen ein Messinghahn eingesetzt ist (s. Taf. IV. Fig. 7. b.). Die Spitze des Hahns wird durch ein Kautschukrohr mit einer Glasröhre von 6—7 mm Weite verbunden, welche hängend nahe bis an den Boden des unteren Beckens reicht. Es wird dadurch die Saughöhe um die Entfernung dieser Ausflussöffnung bis auf den Wasserspiegel im unteren Gefässe verlängert. Auch hier findet eine Abnahme der Saughöhe von 85 Cm. bis auf 20 Cm. statt; sie reicht jedoch noch immer hin, um den Flüssigkeitsdruck in allen analytischen Apparaten zu überwinden.

Wenn der Apparat als Aspirator dienen soll, so wird er mittelst der Pumpe gefüllt, die oberen Hähne geschlossen und der kleine Messinghahn unten geöffnet. Es tritt rasch eine gewisse Menge Wasser

aus, welche der Elasticität der Wände entspricht, dann hört aber plötzlich der Ausfluss auf, und bei dichtem Apparat dürfen keine Tropfen nachfallen.

Zuerst kann man sich des Aspirators in bekannter Weise zum Austrocknen der Stoffe bedienen. Der obere für das Ausströmen der Gase bestimmte Hahn wird mit dem Trockengefässe in Verbindung gesetzt und dann leicht geöffnet. Die Stärke des Luftstroms erkennt man anfangs aus der Menge des ausfliessenden Wassers. Wenn man die Luft durch Schwefelsäure austrocknet, so kann man auch hier die Stärke des Luftstroms beurtheilen. Ein Gasometer von 25—30 Liter Inhalt reicht schon zu vollständigen Austrocknungen hin.

Ganz besonders nützlich ist die Aspiration bei quantitativer Bestimmung flüchtiger Körper. So kann z. B. das Chlor aus Hyperoxyden mit Salzsäure nur durch längeres Kochen und mehrmaliges Unterbrechen desselben vollständig übergeführt werden. Die zweite und dritte Kochung geben immer noch Chlor und erzeugen mit Jodkaliumstärke die blaue Farbe. Bei einem ruhigen Luftstrom wird in einer Operation alles Chlor ausgetrieben, ohne dass die Flüssigkeit stark kocht, wodurch die Absorptionsflüssigkeit immer erwärmt wird. In gleicher Weise wird durch Säure ausgetriebene Kohlensäure, und durch Alkali ausgetriebenes Ammoniak vollständig in die absorbirende Flüssigkeit übergeführt. Im Falle man Kohlensäure austreibt, wird die eintretende Luft durch eine Natronkalkröhre geleitet, um alle Kohlensäure vorher abzugeben. Bei Chlor und Ammoniak kann man, wenn nicht das Laboratorium selbst eine dicke Luft hat, auf Reinigung verzichten, oder noch besser die eintretende Luft von ausserhalb durch Glas- und Kautschukröhren einführen. Atmosphärische Luft aus dem Freien enthält keine merkbaren Spuren von Ammoniak. 50 Liter durch eine lange Röhre mit Nessler'schem Reagens geführt, brachten keine sichtbare Trübung hervor, während im Laboratorium alle Flaschen mit Salmiak beschlagen waren. Besonders nützlich ist die Aspiration, wenn man ein Gas bei niederer Temperatur entwickeln will, sofern durch eine höhere Zersetzung veranlasst wird, so bei der Bestimmung von Ammoniak im Harn oder Tabak, wobei man die unsichere und lange dauernde Schlösing'sche Trennung unter der Glasglocke entbehren kann.



In einigen Fällen will man das Volum des entwickelten Gases oder des durchgesaugten Gases messen. In diesem Falle muss man das Gasometer graduiren. Dies geschieht leicht durch Literflaschen, in welche

man das ausfliessende Wasser aufnimmt. Das Gasometer wird gefüllt, oben geschlossen und unten geöffnet, bis kein Tropfen Wasser mehr fällt. Man lässt nun die untere Glasröhre in die Literflasche eingehen, öffnet oben und lässt 1 oder 2 Liter Wasser ausfliessen. Die Stelle markirt man an der Wasserstandsröhre durch ein aufgeklebtes Streifchen Gummipapier, welches einen dünnen Strich mit Tinte trägt. So graduirt man die ganze Höhe des Gasometers, und die zuletzt ausfliessende Menge, die weniger als ein Liter beträgt, misst man mit kleineren Gefässen oder Pipetten, oder man wägt das Wasser von 14° R. mit Grammen aus. Man erhält so den ganzen Inhalt des Gasometers, was in sofern nothwendig ist, als man ganze Gasometer voll über Nacht ausfliessen lassen kann, während man nicht dabei ist.

Man bestimmt so die Kohlensäure der atmosphärischen Luft, oder der ausgeathmeten Luft, oder solcher, die man aus einem bestimmten Theil einer Flamme, eines Ofens etc. herausziehen lässt durch Barytwasser. Auch kann man im Vortrage die Mengen Gas dem Volum nach bestimmen, die aus einer gewogenen Menge chlorsauren Kalis, Zinkes mit Säuren, durch trockne Destillation von Torf, Steinkohle etc. entwickelt werden.

Das Volum des Gases lässt sich zur Anschauung bringen, wenn man es in Flaschen auffängt, und bestimmen, wenn man es ausmisst oder wägt. Auch zur Beförderung der Filtration lässt sich der Aspirator verwenden, und wenn auch seine Saughöhe nicht so bedeutend ist, wie bei der Wasserluftpumpe, so hat man andererseits keine Platinunterlagen nothwendig, weil ein nur etwas kräftiges Filtrirpapier auf einem Trichter mit enger Abflussröhre den Druck aushält. Die Flüssigkeit läuft bei gutem Papier im Strahl ab.

Der Hauptvorzug der Einrichtung besteht darin, dass sie immer zum Gebrauch ohne Vorbereitung fertig ist, dass man niemals Wasser zu holen oder fortzuschaffen hat, und dass man damit messen kann.

Eine neue Reaction auf Carbolsäure.

Von

P. C. Plugge,

Assistent am physiologischen Laboratorium in Groningen.

Eine Untersuchung über den Werth der Carbolsäure als Desinfectionsmittel, welche mich seit einigen Monaten beschäftigt hat, veranlasste mich u. a. auch die reducirende Wirkung dieses Körpers zu studiren.

Als ich zu dem Zwecke eine Carbolsäure-Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul kochte, beobachtete ich ausser der Reduction (Abscheidung von metallischem Quecksilber), welche bei verdünnten Lösungen erst später auftritt, eine intensiv rothe Färbung der Flüssigkeit.

Weitere Versuche lehrten mich, dass zu dieser Erscheinung die Anwesenheit von Spuren von salpetriger Säure erforderlich ist; jedoch von nicht mehr als von Spuren, da einigermaassen grössere Mengen der salpetrigen Säure die rothe Farbe undeutlich machen. Diese Erscheinung ist als Reaction auf Carbolsäure sehr brauchbar; ich fand, dass bei einem Gehalt der Flüssigkeit von $^1/_{60000}$ Carbolsäure die Färbung noch sehr deutlich ist, und selbst noch wahrnehmbar, wenn dieser Gehalt $^1/_{200000}$ beträgt; in diesem letzteren Falle aber muss die Reaction mit grosser Vorsicht angestellt werden, namentlich darf die Menge der salpetrigen Säure nur sehr gering sein.

Diese Reaction ist also viel empfindlicher, als die bisher bekannten, nämlich: Fichtenholz mit Salzsäure, Eisenchlorid, Chlorkalk und Ammon (Lex*) und Bromwasser (Landolt**). Ueber das Wesen und die Zusammensetzung des entstehenden rothen Körpers habe ich noch keine entscheidenden Erfahrungen sammeln können; dass es ein Oxydations-Produkt sei, liegt wohl auf der Hand, wie denn auch bekanntlich die farblose Carbolsäure sich durch Oxydation an der Luft roth färbt.

Erwähnenswerth scheint mir, dass bei der angegebenen Reaction, also wenn eine verdünnte Carbolsäure-Lösung mit salpetrige Säure enthaltentem salpetersaurem Quecksilberoxydul gekocht wird, die Flüssigkeit den

---

*) R. Lex, Ueber einige neue Reactionen des Phenols. Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, 1870, S. 457.

**) H. Landolt, Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, 1871, S. 770.

nicht unangenehmen Geruch der salicyligen Säure verbreitet. Bekanntlich röthet sich die farblose salicylige Säure nach einiger Zeit an der Luft und damit übereinstimmend fand ich, dass die salicylige Säure und auch Salicylsäure beim Kochen mit der erwähnten Quecksilber-Lösung sich röthet.

Diese Thatsache kann vielleicht auf die Spur des entstehenden rothen Produktes führen.

Was das Verhalten einiger anderen Stoffe der aromatischen Reihe zu diesem Reagens betrifft, so ist dasselbe Folgendes:

Benzol färbt sich hellgelb, Anilin in nicht zu geringer Menge dunkelgelb.

Benzoësäure, Hippursäure, Salicin und Helicin bleiben farblos. Ebenso wie Salicylsäure und salicylige Säure geben auch die Destillations-Produkte des Tyrosins die Reaction, eine Erscheinung, die leicht vorherzusehen war, da Städeler unter diesen Destillations-Produkten Carbolsäure nachgewiesen hat.

Die Fragen liegen nun aber auf der Hand: erstens wie verhält sich dieses Reagens zu Tyrosin, zweitens welche Erscheinung gibt Carbolsäure mit dem bekannten Hoffmann'schen Reagens auf Tyrosin.

Hierüber kann ich Folgendes mittheilen: eine Tyrosin-Lösung mit dem salpetrige Säure enthaltenden Oxydulsalze gekocht, färbt sich schwach röthlich und bei etwas längerem Kochen gelb. Die rothe Farbe ist aber bei gleicher Concentration viel schwächer, als die bei der Hoffmann'schen Reaction auftretende, und ausserdem mehr gelblich roth, während bei der Hoffmann'schen Reaction bekanntlich eine mehr purpurrothe Farbe auftritt. Wenn man das Hoffmann'sche Reagens auf Carbolsäure wirken lässt, bekommt man eine viel schwächere rothe Färbung, als bei der Anwendung des Oxydulsalzes bei gleicher Concentration der Lösung, ausserdem ist die Nüance der Färbung nicht ganz die gleiche.

Diese Thatsachen zeigen meines Erachtens, dass man die von mir angegebene Reaction auf Carbolsäure nicht mit der Hoffmann'schen Tyrosin-Reaction verwechseln darf, da die Erscheinungen bei beiden nicht dieselben sind.

Wasserbad mit selbstthätigem Zuge.

Von

M. Burstyn,

Chemiker im K. K. See-Arsenale in Pola (Küstengebiet).

Das Wasserbad mit selbstthätigem Zuge gewährt den Vortheil, dass durch dasselbe über der Oberfläche der zu verdampfenden Flüssigkeit ein continuirlicher Luftstrom erzeugt wird, wodurch natürlich die Verdampfung bedeutend beschleunigt wird.

Wie aus der Zeichnung auf Taf. IV. Fig. 8 ersichtlich wird, ist das Wasserbad allseitig geschlossen. Die Wasserdämpfe werden gezwungen, das im Tubulus t eingesetzte Glasrohr zu passiren und durch das eng ausgezogene Ende b desselben, welches 2 bis 3 Millimeter die Oeffnung n des Rohres R überragt, zu streichen. Dadurch wirken sie saugend am Rohrstücke n. Mit diesem wird mittelst Kautschukrohres ein Trichter in Verbindung gebracht, der das Gefäss, in welchem die zu verdampfende Flüssigkeit enthalten ist, fast bedeckt. Der Zug unter dem Trichter entfernt rasch die Dämpfe. Der Luftzug entspricht — wie ich mich durch Versuche überzeugt habe — einem Wasserdruck von 9 bis 10 Centimeter. Es ist gerathen, die Glasröhren mit einem schlechten Wärmeleiter zu umgeben und das Wasserbad mit Fresenius' Vorrichtung zur Erhaltung eines constanten Niveaus in Verbindung zu bringen. Ich habe dasselbe Princip der Dampfaufsaugung bei der Construction eines grössern Apparates zur Verdampfung von Lösungen von salpetersaurem Ammon am Bord der Schiffe benützt, und mich auch so von dessen Wirksamkeit überzeugt.

Zur Bestimmung des Zinkes in Legirungen durch Verflüchtigung desselben im Wasserstoffstrome.

Von Demselben.

Wo diese von Bobierre*) vorgeschlagene Bestimmungsmethode angegeben ist, da ist auch die Bemerkung beigefügt, dass Blei nicht mit-

*) Compt. rend. 36, 224; daraus in andere Zeitschriften, in Fresenius' Anl. zur quant. Anal., 5. Aufl., S. 495 etc. übergegangen.

entweiche. Ich habe als Chemiker im k. k. See-Arsenale oft Gelegenheit, Legirungen und namentlich sogenanntes Muntzmetall (eine aus England kommende Legirung, welche fast ausschliesslich zur Verhäutung der Unterwassertheile an Schiffen benutzt wird), dessen durchschnittliche Zusammensetzung: 38,30% Zink, 60,75% Kupfer, 0,85% Blei und 0,1% Eisen, neben geringen Spuren von Zinn ist, zu analysiren und bediene mich dabei zumeist der eben genannten Methode. Dabei habe ich jedoch gefunden, dass Blei immer mit verflüchtigt wird und sich im Porzellanrohre nahe vor dem Schiffchen anlegt. Und zwar verflüchtigt sich das Blei vollständig, wenn dessen Menge 2 bis 3 Procent nicht übersteigt. Ist mehr Blei vorhanden, so bleibt ein Theil desselben zurück. Diese Methode wird daher unzuverlässig, wenn mehr Blei in der Legirung vorhanden ist.

Neue Methode zur Nachweisung des Fuchsins.

Mittheilung, gemacht der Academia medico-fisica in Florenz in der Sitzung vom 10. März 1872.

Von

Giuseppe Romei.

Die Methode, welche ich vorschlage, gründet sich auf 3 hauptsächliche Thatsachen:

1. Auf die Eigenschaft des Amylalkohols das Fuchsin unter Rothfärbung zu lösen.
2. Auf die negative Wirkung, welche derselbe auf den grössten Theil der Substanzen ausübt, welche die Früchte roth färben.
3. Auf die lösende Wirkung, welche der Amylalkohol gegen den Farbstoff des Rothweins zeigt.

Dieses vorausgeschickt, ist die Art der Ausführung folgende:

Man nimmt 4—5 CC. von dem zu prüfenden Syrup, bringt denselben in eine Probirröhre und setzt hierzu eine gleiche Quantität Amylalkohol. Man schüttelt die Flüssigkeit einige Zeit stark und lässt in der Ruhe absitzen. Nach einiger Zeit sammelt sich der Amylalkohol auf der Oberfläche und zwar farblos, wenn der Syrup kein Fuchsin enthielt, dagegen mehr oder weniger roth gefärbt, je nach der Quantität von Fuchsin, die im Syrup enthalten ist.

Wenn es sich darum handeln sollte, diesen Farbstoff in Conserven, Confitüren und in anderen festen Nahrungsmitteln zu finden, so braucht man nichts Anderes zu thun, als etwas davon zuerst in einem Röhrchen mit etwas Wasser zu schütteln und dann, wie bezüglich der Syrupe angegeben, weiter zu verfahren.

Will man das Fuchsin in Wein nachweisen, so verfährt man in nachfolgender Weise:

Man nimmt 4—5 CC. des Weins und setzt etwas Bleiessig zu. Diese Behandlung bezweckt die Fällung der Substanzen, welche den (natürlichen) Wein färben, und welche, wie oben erwähnt, ebenfalls die Eigenschaft haben sich in Amylalkohol zu lösen und deshalb die Nachweisung des Fuchsins beeinträchtigen würden. Nachdem man die natürlichen Farbstoffe des Weins auf diese Art gefällt hat, behandelt man als ob es sich um Nachweisung des Fuchsins in einem Syrup handelte und erhält die nämlichen Resultate, mit dem einzigen Unterschiede, dass man nach einiger Zeit der Ruhe drei getrennte Schichten wahrnimmt. Die unterste ist gebildet durch den bleihaltigen Niederschlag, die mittlere ist wässerige Lösung und die obere besteht aus ungefärbtem oder gefärbtem Amylalkohol, je nachdem dem Wein gar kein oder etwas Fuchsin beigemengt ist.

Mit der von mir vorgeschlagenen Methode kann man die kleinsten Mengen von Fuchsin bis zu $^1/_{10}$ Milligramm und weniger in 100 der Flüssigkeit erkennen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Beiträge zur Titrirung des Eisenchlorürs mit Chamäleon.

Von

O. Follenius.

R. Finkener gibt in dem Handbuche der analytischen Chemie von H. Rose (6. Aufl. II. Thl. pag. 926) an, dass der nachtheilige Einfluss von Salzsäure bei Titrirungen von Eisenoxydulsalzen mit Chamäleonlösung vollkommen durch Zusatz von Flusssäure und schwefelsaurem Kali vernichtet würde.

Ich prüfte im Auftrage des Herrn Professor Dr. R. Fresenius

diese Methode, fand aber die betreffende Angabe nicht bestätigt; die Einwirkung der Salzsäure auf die Titrirung bei Gegenwart von Flusssäure und Kaliumsulfat ist vielmehr ebenso stark, als ohne diese Agentien.

Ich verfolgte bei der Ausführung der von Finkener vorgeschlagenen Methode genau die Vorschriften desselben, indem ich zu ungefähr 100 CC. einer 1 Proc. Eisen enthaltenden Eisenchloridlösung kohlensaures Kali setzte, bis eben ein Niederschlag entstand, sodann das Ganze mit 10 bis 12 CC. verdünnter Schwefelsäure und Zink versetzte und bei Abschluss der Luft reducirte.

Zur Darstellung des Fluorkaliums fügte ich zur angewandten Flusssäure so viel Chamäleonlösung, bis dieselbe schwach roth gefärbt erschien (um die darin enthaltene schweflige Säure zu oxydiren), neutralisirte mit Kalilauge, filtrirte den entstandenen Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde ab und dampfte zur Trockene.

Das bei der Titrirung verwandte schwefelsaure Kali war chemisch rein.

Bei der Titrirung versetzte ich die klare Lösung von Fluorkalium und schwefelsaurem Kali mit 5 CC. verdünnter Schwefelsäure, verdünnte auf 500 CC. und setzte so lange von einer ganz verdünnten Chamäleonlösung zu, bis die Flüssigkeit eben sehr schwach roth gefärbt wurde. Alsdann setzte ich 50 CC. der Eisenoxydullösung zu und titrirte mit einer Chamäleonlösung, von der 100 CC. 1 Grm. Eisen entsprachen, bis zu beginnender Rothfärbung.

Bei meinen Versuchen gelangte ich nun zu folgenden Resultaten:

No.	Eisen-oxydul-Lösung. CC.	Salzsäure von 1,12 spec. Gew. CC.	Wasser. CC.	Fluor-kalium. Grm.	Schwefel-saures Kali. Grm.	Verdünnt. Schwefel-säure. CC.	Cha-mäleon-Lösung. CC.
1	50	1	500	3	10	5	19,79
2	"	"	"	"	"	"	19,81
3	"	"	"	"	"	"	19,78
4	"	"	"	0	0	0	19,80
5	"	"	"	"	"	"	19,78
6	"	"	"	"	"	"	19,91
7	"	"	"	"	"	"	19,81
8	"	5	"	3	10	5	20,70
9	"	"	"	"	"	"	20,34
10	"	"	"	6	20	5—8	20,10
11	"	"	"	"	"	"	20,21
12	"	"	"	0	0	5	20,00
13	"	"	"	"	"	"	20,12
14	"	"	"	"	"	"	19,98

Aus diesen Versuchen ersah ich, dass die Gegenwart von Fluorkalium und schwefelsaurem Kali — wie sie schon theoretisch gar keine Erklärung finden kann — auch practisch ohne den geringsten Einfluss bei der Titrirung salzsaurer Eisenoxydullösungen ist.

Bei den Versuchen 8 bis 14 trat trotz der starken Verdünnung deutlich Chlorentwickelung auf, auch bei Zusatz der doppelten Menge von Fluorkalium und schwefelsaurem Kali, so dass der Vorschlag Finkener's auch nicht den geringsten Vortheil bei der Titrirung von Eisenchlorür mit Chamäleonlösung gewährt.

Beiträge zur maassanalytischen Bestimmung des Urans.

Von

Demselben.

In dem Journal für prakt. Chemie (99, 231) veröffentlicht Belohoubek eine Bestimmung des Urans durch Titrirung der Uranoxydulsalze mittelst Chamäleonlösung. Der Verf. führte die Titrirung sowohl bei schwefelsauren als salzsauren Verbindungen aus, indem er Uranoxydsalze (schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure — sowie Uranoxychlorid —) mit Zink und Schwefelsäure reducirte und erhielt bei allen Versuchen, mit Ausnahme des salpetersauren Salzes, sehr befriedigende Resultate.

Da das Uranoxydul so viele Analogien mit dem Eisenoxydul zeigt, so lag die Vermuthung nahe, dass eine Titrirung desselben in salzsaurer Lösung denselben Uebelständen unterliegt, wie die des Eisenchlorürs, — so dass die Entfärbung der Chamäleonlösung nicht durch die Oxydation des Oxyduls allein, sondern auch durch die Zersetzung derselben mittelst Salzsäure unter Chlorentwickelung erfolgt.

Ich wurde daher von Herrn Professor Dr. R. Fresenius beauftragt, die Einwirkung der Salzsäure auf Chamäleonlösung bei Urantitrirungen näher zu studiren und stellte deshalb eine Reihe von Versuchen an.

Als Material hierzu diente mir fast chemisch reines, von Eisen vollkommen freies essigsaures Uranoxyd, welches ich, genau nach den Vorschriften von Belohoubek, mit Zink und Schwefelsäure bei abgesperrter Luft reducirte.

Während der Reduction veränderte die Lösung ihre Farbe von gelb zu hellgrün und endlich meergrün, so dass das Ende der Reduction aus der Farbe der Lösung durchaus nicht erkannt werden kann.

Belohoubek hat deshalb bei einer Anzahl von Versuchen die Zeit gemessen, die zur Reduction verschiedener Uranmengen erforderlich war und fand, dass zu kleineren Mengen $^1/_4$ Stunde — zu grösseren $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde genügt.

Natürlich hängt dies ganz von der Stärke der Wasserstoffentwicklung, wie von der Temperatur, bei der dieselbe vorgenommen wird, ab, so dass uns diese Zeitangabe auch nur ein sehr ungenügendes Maass der Reduction ist.

Ich habe es bei meinen Versuchen als am Besten gefunden, die Uranlösung — nachdem sie eine meergrüne Farbe angenommen hat — noch wenigstens 10—15 Minuten einer ziemlich starken Wasserstoffentwicklung bei einer Temperatur von 50—60^0 C. auszusetzen und bei allen Versuchen das zur Reduction angewandte Zink vollständig zu lösen.

Die zur Titrirung dienende Chamäleonlösung wurde auf vollkommen oxydfreies, schwefelsaures Eisenoxydulammon gestellt, — 100 CC. derselben entsprachen 0,4928 Grm. Eisen.

Von der Uranoxydullösung wurde zunächst das schwefelsaure Salz titrirt, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Uranlösung. CC.	Wasser. CC.	Chamäleonlösung. CC.	Uranmetall *).
50	500	22,40	0,23650
"	"	22,38	0,23624
"	"	22,44	0,23689
"	"	22,42	0,23667
"	"	22,40	0,23650
"	"	22,41	0,23656

*) Aequivalent des Urans = 60.

Zu der schwefelsauren Lösung des Uranoxyduls wurden nun, um den Einfluss der Salzsäure kennen zu lernen, verschiedene Mengen derselben (spec. Gew. 1,12) zugesetzt. In allen den Fällen, in welchen die Salzsäure in irgend grösserer Menge vorhanden war, trat, trotz der starken Verdünnung, deutliche Chlorentwicklung auf, wodurch natürlich Chamäleonlösung entfärbt wurde, und der aus der verbrauchten Menge ausgerechnete Urangehalt zu hoch ausfallen musste. Auch die Resultate bei gleich grosser Menge Salzsäure differiren, wie beistehende Versuchstabelle zeigt, bedeutend unter einander. (Die Gegenwart von nur 1 CC. Salzsäure auf 500 CC. Wasser hatte dagegen auf die Titrirung keinen Einfluss.)

Uranlösung. CC.	Wasser. CC.	Salzsäure. CC.	Chamäleon-lösung. CC.	Uranmetall.
50	500	5	24,98	0,26369
„	„	„	24,78	0,26157
„	„	„	24,70	0,26073
„	„	3	23,32	0,24616
„	„	„	23,22	0,24468
„	„	„	23,14	0,24425
„	„	1	22,44	0,23689
„	„	„	22,44	0,23689
„	„	„	22,42	0,23667
„	„	„	22,40	0,23650

Nach diesen Versuchen ist es mithin durchaus falsch, eine Uranoxydullösung, welche grössere Mengen Salzsäure enthält, mit Chamäleonlösung zu titriren, da in solchem Falle zu viel derselben verbraucht wird.

Vollkommen befriedigend jedoch werden die Resultate, auch bei Anwesenheit von mehr Salzsäure, wenn man, ganz wie bei der Titrirung Salzsäure enthaltender Eisenoxydullösungen, etwa 50 CC. der Salzsäure enthaltenden Uranoxydullösung bei Gegenwart einer grösseren Wassermenge mit Chamäleon titrirt — wieder 50 CC. der Lösung hinzugibt — titrirt — und dies so lange wiederholt, bis die verbrauchte Chamäleonmenge constant bleibt. So waren, wie folgende Tabelle zeigt, bei Zusatz von 5 CC. Salzsäure, drei Titrirungen, bei 3 CC. nur deren zwei erforderlich.

No.	Uranlösung. CC.	Wasser. CC.	Salzsäure. CC.	Chamäleon-lösung. CC.	Uranmetall.
I	50	500	5	24,70	—
	+ 50	—	—	22,56	—
	+ 50	—	—	22,41	0,23656
	+ 50	—	—	22,44	0,23689
II	50	500	5	24,81	—
	+ 50	—	—	22,58	—
	+ 50	—	—	22,40	0,23650
	+ 50	—	—	22,40	0,23650
III	50	500	3	23,32	—
	+ 50	—	—	22,42	0,23667
	+ 50	—	—	22,41	0,23656
IV	50	500	3	23,41	—
	+ 50	—	—	22,43	0,23678
	+ 50	—	—	22,42	0,23667

Zur Kenntniss der Löslichkeit der Kieselsäure in wässrigem Ammoniak.

Von

Aug. Souchay.

Nach Rich. Pribram*) löst sich Kieselsäure in jedem Zustande in mehr oder minder bedeutendem Grade in wässrigem Ammoniak. Diese Angabe, welche mit früheren Vorstellungen nicht recht im Einklange zu stehen schien, veranlasste mich, die Pribram'schen Versuche zu wiederholen und es gereicht mir zur Freude, sagen zu können, dass ich dieselben im Wesentlichen vollkommen bestätigt fand.

Die Ammoniakflüssigkeit, deren ich mich bediente, war vollkommen rein, von 0,96 spec. Gew., entsprechend einem Gehalte von 9,75 Proc. Ammoniak.

1. Versuche mit Kieselgallerte.

Kieselgallerte, in sehr lockerem Zustande durch Versetzen verdünnter Wasserglaslösung mit Salzsäure bis zu saurer Reaction und ganz vollständiges Auswaschen erhalten, wurde noch feucht in die Ammoniaklösung eingetragen. Die Flüssigkeit klärte sich anfangs bald und vollständig, beim Eintragen von immer mehr der Kieselgallerte wurde sie aber später ganz opalisirend und stellte ein Mittelglied zwischen Lösung und Suspension dar. Aus diesem Grunde war es unmöglich zu bestimmen, wann der Punkt der Sättigung eingetreten sei und in Folge dessen konnten wiederholte Versuche zwar darthun, dass die filtrirte, aber opalisirende Flüssigkeit viel Kieselsäure gelöst enthielt, aber übereinstimmende Zahlen liessen sich unmöglich erwarten.

So lieferten mir einmal 97,892 Grm. derselben 1,131 Grm. wasserfreie Kieselsäure, ein anderes Mal 97,353 Grm. einer neu bereiteten Lösung 0,6235 Grm. Nach dem ersten Versuche kommen auf 1 Grm. Kieselsäure 86,5 Grm., nach dem zweiten 156 Theile wässriges Ammoniak. Pribram fand 140 Theile.

2. Versuche mit bei 100⁰ C. getrocknetem Kieselsäurehydrat.

Von der nach 1 bereiteten, ganz vollkommen ausgewaschenen Kieselgallerte wurde ein Theil bis zu constantem Gewichte bei 100⁰ C. ge-

*) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 16, 30. — Diese Zeitschr. 6, 119.

trocknet und dann in überschüssiger Menge mit dem in einer Stöpselflasche befindlichen wässrigen Ammoniak zusammengebracht. Nach vieltägigem Stehen und oft wiederholtem Umschütteln wurde die ganz klare Lösung abfiltrirt.

96,652 Grm. lieferten 0,3568 Grm. Kieselsäure.

Bei einer zweiten Versuchsreihe lieferten 97,0625 Gr. einer neu bereiteten Lösung 0,3850 Grm.

Sonach erforderte 1 Th. Kieselsäure, im Zustande bei 100° C. getrockneten Kieselsäurehydrates, 271 und 252, im Mittel 261,5 Theile wässriges Ammoniak.

3. Versuche mit geglühter Kieselsäure.

Reine, aus Wasserglaslösung durch Verdampfen mit überschüssiger Salzsäure abgeschiedene, ganz vollständig ausgewaschene Kieselsäure wurde geglüht und wie in 2 angegeben mit dem wässrigen Ammoniak andauernd bei gewöhnlicher Temperatur digerirt.

96,632 Grm. der ganz klaren Lösung lieferten 0,3320 Grm. Kieselsäure.

Von einer zweiten Lösung lieferten 96,9455 Grm. 0,3600 Grm. Kieselsäure.

Nach dem ersten Versuche löste sich somit 1 Gewichtstheil künstlich dargestellter wasserfreier Kieselsäure in 291, nach dem zweiten Versuch in 269, somit im Mittel in 280 Theilen wässrigen Ammoniaks. Pribram fand 1 Th. in 265 Theilen.

4. Versuche mit Bergkrystall.

Reiner, auf's Feinste zerriebener Bergkrystall lieferte wie in 2 mit dem wässrigen Ammoniak sehr lange behandelt, eine vollkommen klare Lösung, von der 96,382 Grm. 0,0085 Grm. Kieselsäure lieferten.

Von einer anderen Lösung lieferten 96,4135 Grm. 0,0075 Grm.

Nach dem ersten Versuch löst sich somit 1 Th. Kieselsäure im Zustande des Bergkrystalles in 11339, nach dem zweiten in 12855, somit im Mittel in 12097 Theilen wässrigen Ammoniaks. — Nur diese Zahl weicht wesentlich von dem von Pribram gefundenen Verhältnisse (1: 5900) ab.

Filtration mit Hebervorrichtung.

Von

H. Dahlen.

Durch Combination eines Asbestfilters mit einer Hebervorrichtung werden wir einer grossen Anzahl von Uebelständen, welche uns beim Filtriren begegnen, überhoben.

Der einfache Apparat (Fig. 1 auf Taf. IV) zeigt, dass ein auf einem Kolben sich befindendes, unten zu einer Kugel erweitertes Asbestfilter mittelst eines Gummistopfens mit einer zweimal gebogenen Heberröhre verbunden ist.

Will man ihn zur Filtration benutzen, so füllt man das auf dem Kolben a sich befindende Asbestfilter ungefähr bis b mit Wasser, setzt den Gummistopfen c mit der Röhre d fest auf und verdünnt nunmehr die Luft in a, was ein Steigen der Flüssigkeit in d zur Folge hat. Nachdem aus d alle Luft verdrängt, tritt für die bei e austretende Flüssigkeit eine gleiche Menge derselben bei f in den Trichter. Es gelingt, besonders bei zuletzt schiefer Stellung des Becherglases, leicht sämmtliche darin sich befindende Flüssigkeit sammt dem Niederschlag auf das Filter zu bringen und auszuwaschen, indem man nur nöthig hat, Wasser in das Becherglas einfliessen zu lassen.*)

Bleibt auch eine Spur des Niederschlags an den Wänden, oder, was mir nie vorkam, in der Röhre hängen, so kann man leicht mit einem mit Gummischlauch überzogenen Glasstab oder mit einem geeigneten Lösungsmittel den Rest auf gewöhnliche Art in das Filter bringen.

Man hat darauf zu achten, dass der Schenkel g der Heberröhre etwas höher steht als h, damit bei etwa im Kolben eintretendem normalem Luftdruck das im Heber sich befindende Wasser nicht zurückfliessen, also den Asbestpfropfen nicht heben kann.

Bei schweren, das Filter leicht verstopfenden Niederschlägen ist es rathsam, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit (was vermöge des Stativs i leicht möglich ist) zuerst abzuziehen, mehrmals durch Decantation auszuwaschen und dann den Niederschlag auf's Filter zu bringen.

---

*) Auch in Verbindung mit einem Weil'schen Filtrirapparat (s. Fig. 2) ist diese Art der Filtration anwendbar, was, da hierbei die Wirkung bis zu Ende constant bleibt, der Verbindung mit der Wasserluftpumpe vorzuziehen ist. (Weil-sches Filter siehe Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., Fig. 66.)

Bei etwaigem Unterbrechen stellt man das die abzufiltrirende Flüssigkeit enthaltende Becherglas so, dass das Ende des Schenkels g etwa 1 Centimeter über dem Niveau der Flüssigkeit in k steht, hierdurch wird der grösste Theil der Flüssigkeit in der Röhre nach dem Trichter gelangen, während der zurückfliessende Tropfen in das Glas fällt. Lüftet man nun den Stopfen c, so kommt auch die an h hängende Flüssigkeit noch in den Trichter, was mithin jeden Verlust ausschliesst.

Die Vortheile der Asbestfilter, dass sie ein schnelles Filtriren gestatten und hinreichend dicht sind, — dass der Asbest keine löslichen Bestandtheile enthält und kein hygroskopischer Körper ist, — dass die lästige Filterverkohlung und der damit zusammenhängende Verlust bei ihrer Anwendung wegfällt, dass sie ein directes Wägen ermöglichen und dass man sie auch bei höherer Temperatur trocknen kann, (was der Niederschläge willen öfters nothwendig ist) werden durch Combination mit dieser Hebervorrichtung bei Gegenwart der Kugel noch bedeutend erweitert. Bei einer solchen Filtration findet keine Ueberfüllung des Filters und kein Verspritzen statt. Eine vollständige Absaugung der Flüssigkeit, welche bei neuem Zuguss oft ein trübes Durchlaufen zur Folge hat, kann, ohne dass alles Wasser aus k in den Trichter gelangt ist, nicht statthaben. Ferner ist man von dem lästigen Einfluss riechender Stoffe, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium etc., befreit, und es ist eine vorzügliche Decantation und Auswaschung bei Abschluss der Luft, ja selbt Filtration in einer Kohlensäureatmosphäre bei geringem Zeitverbrauch gestattet. Der Niederschlag, welcher — weil unter Druck filtrirt — wenig Raum einnimmt, zieht sich vermöge seiner Dichtigkeit nicht wie sonst oft an den Wänden in die Höhe.

Diese Art der Filtration ist, namentlich wenn es sich um Trennung von viel Flüssigkeit bei wenig Niederschlag handelt, doppelt willkommen.

Was die Niederschläge betrifft, so gelingt es fast alle auf diese Art zu filtriren, da es selbst bei CuO, AgCl, MnS, ZnS, HgO möglich war.

Was die Verdünnung der Luft im Kolben a bei der besprochenen Filtration anbetrifft, so kann dieselbe sowohl mittelst der Wasserluftpumpe wie auf jede andere Art bewerkstelligt werden. Vollständig genügend ist in den meisten Fällen schon eine Weil'sche Röhre*), und da bei einer solchen in ihrer Anwendung zu der von mir empfohlenen

*) Diese Zeitschr. 2, 359; Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., S. 100, Fig. 66.

Art des Filtrirens die Wirkung der einmal gehobenen Wassersäule von Anfang bis zu Ende constant bleibt, so empfiehlt sie sich zu dem Zwecke ganz besonders. Fig. 2 auf Tafel IV. stellt meinen Filtrirapparat unter Anwendung einer Weil'schen Röhre dar.

Auch zur Filtration im Strom von Kohlensäure oder eines anderen Gases eignet sich meine Filtrirmethode sehr gut.

Fig. 3 stellt den dann anzuwendenden Apparat dar. Die Kolben a und b sind beide mit zweimal durchbohrten Gummistopfen verschlossen.

Auf dem Kolben a befindet sich ein Asbestfilter e, sowie eine Röhre f, welche die Verbindung des Kolbens mit einem Saugapparate gestattet. Durch den Stopfen des Kolbens b gehen 2 Röhren, die Heberröhre c, an deren einem Schenkel sich der Stopfen d befindet, während der andere bis fast auf den Boden von b reicht, sowie die Röhre h.

Das Füllen der Kolben b und a mit CO_2 geschieht auf folgende Weise: In a Fig. 4 wird bei locker aufgesetztem Stöpsel durch die Röhre f Kohlensäure eingeleitet, welche vermöge ihrer Schwere alle Luft verdrängt, und nun der Stopfen fest aufgesetzt. Um den Raum über der in b sich befindenden abzufiltrirenden Flüssigkeit mit Kohlensäure zu füllen, zieht man (Fig. 5) die Röhre c so hoch, dass der Schenkel α über das Flüssigkeitsniveau reicht und leitet durch h das Gas ein. Sind beide Kolben mit CO_2 angefüllt, so drückt man den Schenkel α der Röhre c in die Flüssigkeit, füllt das Asbestfilter bis z mit Wasser, setzt den Stopfen d fest auf, fügt an h in Fig. 3 vermöge des Schlauches i den Kohlensäureapparat an und verdünnt die Luft in a, wodurch die Filtration von statten geht.

Ersetzt man das Asbestfilter durch einen Glastrichter, auf welchen man eine abgeschliffene, mit etwas Talg bestrichene, durchlöcherte Glasplatte fest aufsetzt, so ist diese Vorrichtung bei der Präparatendarstellung, wo es sich darum handelt, Körper vor der Einwirkung des Sauerstoffs oder der Kohlensäure zu schützen, von Vortheil. Man ersetzt alsdann den Kohlensäure-Entwickelungsapparat erforderlichen Falles durch einen Wasserstoffapparat (Fig. 6) und unterstützt das Filter, welches fest anliegen muss, durch einen Platin- oder Pergamentconus.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Ein neuer Apparat zur Gasanalyse ist von John Parry*) angegeben worden. Der Zweck des neuen Apparates ist, ein rascheres Arbeiten zu gestatten, als es mit den Apparaten von Bunsen sowie von Frankland und Ward möglich ist, ohne jedoch die Genauigkeit der Resultate zu beeinträchtigen.

Fig. 8.

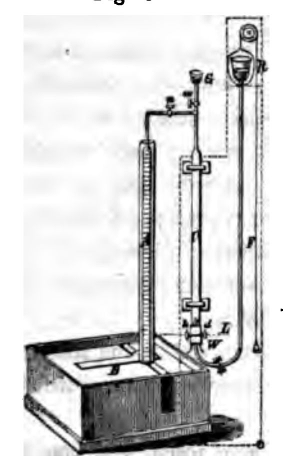


Fig. 8 veranschaulicht die Einrichtung. Die Maassröhre A befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Glascylinder und taucht in die Quecksilberwanne B. Das Absorptions- oder Eudiometerrohr C ist mit A durch einen gutpassenden Kautschukschlauch von doppelter Dicke verbunden, der über das in der Zeichnung angegebene dünne Glasrohr gezogen und fest mit Draht umwickelt ist. Der Gebrauch des Apparates ist sehr einfach. Durch abwechselndes Heben und Senken des Quecksilberreservoirs R füllt man A und C, lässt das zu untersuchende Gas in A aufglucken und misst es unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln. Das zu verwendende Absorptionsmittel wird in den Trichter G gegossen und durch Senken von R und Oeffnen des Hahnes m in C gebracht. Es ist zu beachten, dass man den Hahn m schliessen muss, wenn noch ein kleiner Rest der Absorptionsflüssigkeit in G ist, damit keine Luft nach C gelangt. Man öffnet jetzt den Hahn n, saugt das Gas nach C und lässt dann während der Dauer der Berührung mit dem

*) Chemical News 24. 282.

Absorptionsmittel sowohl m als n geschlossen. Das Absorptionsmittel muss auf die angegebene Weise in C eingeführt werden, sonst wird es in die Maassröhre gesaugt.

Um C zu reinigen bringt man das Gas wieder nach A, schliesst n und m, senkt R bis das Quecksilber und Absorptionsmittel etwa den Stand L erreicht haben (punktirte Linie.) Nach Oeffnen der Schrauben h und d nimmt man den unteren Theil w heraus, der Inhalt des Rohres fliesst dann in eine untergesetzte Schale. Man wäscht dann C noch durch Eingiessen von Wasser durch G völlig aus, am besten unter Anwendung der Pipette O (einer gewöhnlichen Pipette, an welche eine lange Glasröhre mittelst eines Kautschukschlauches befestigt ist. Durch Auf- und Abbewegen der Pipette unter Ausblasen von Wasser gelingt es leicht alle Theile der inneren Röhrenwand von C völlig zu reinigen.

Der Theil W besteht aus Eisen oder Stahl und besitzt die in der Figur angedeutete Form. In das kurze Eisenrohr ist ein Kautschukpfropfen fest eingekittet und durch denselben gehen luftdicht die vermittelst Glasröhren isolirten Platindrähte für Verpuffungen sowie das Glasrohr (welches vermittelst Drahtumwickelung fest mit dem Kautschukschlauch F verbunden ist, der zum Heben und Senken von R dient.)

Die Verbindungen bei W und L müssen mit grosser Sorgfalt hergegestellt werden, besonders ist darauf zu sehen, dass die Ränder der Röhren vollkommen glatt sind und gut aufeinander passen; ausserdem ist es zweckmässig noch je eine Gummischeibe zwischen dieselben einzufügen. Ebenso muss das Ende von C durch Anziehen der Schrauben h und d fest auf den Kautschukpfropf aufgepresst werden.

Der Verfasser hat seinen Apparat bei einer Reihe von Analysen der Gase des Gebläseofens erprobt und ist mit demselben sehr zufrieden gewesen. Er sagt darüber:

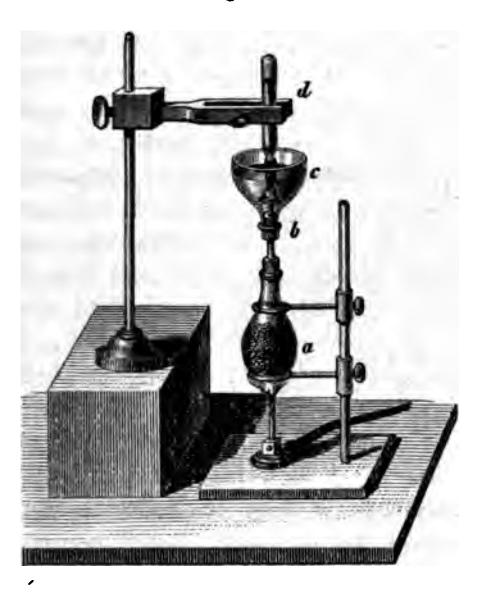
«Analysen lassen sich mit diesem Apparate rasch und bequem ausführen; Verpuffungen kann man ohne Schwierigkeit und mit viel grösserer Sicherheit vornehmen als mit dem gewöhnlichen Eudiometer. Das zu verpuffende Gas kann man bis zu jedem beliebigen Grade ausdehnen, indem man R senkt, und so wird die Möglichkeit eines Springens von C völlig ausgeschlossen.»

Apparat zum Sammeln der in Steinkohlen eingeschlossenen Gase. Bei einer Arbeit über die in den Steinkohlen eingeschlossenen Gase *) be-

*) Journal f. prakt. Chem. [N. F.] 5, 144.



Fig. 9.



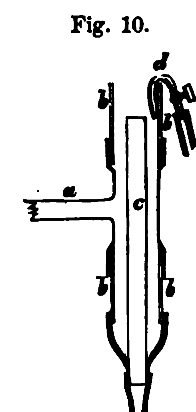
diente sich E. von Meyer zur Aufsammlung der Gase des in Fig. 9 dargestellten einfachen Apparates. Die Kohlen wurden in etwa nussgrossen Stücken mit siedendem ausgekochtem Wasser benetzt und dann sofort in einen mit heissem, ebenfalls luftfreiem Wasser gefüllten Kolben a eingetragen. In diesen wurde nun ein Gummistopfen eingesetzt, der das untere Ende einer offenen Glasröhre b umschloss, deren anderes Ende mittelst eines zweiten Gummistopfens in den unteren verengten Theil einer oben offenen, mit ausgekochtem Wasser gefüllten Schale c mündete. Vermittelst eines Bunsen'schen Brenners wurde das Wasser in a nun längere Zeit in gelindem Sieden erhalten, die entweichenden Gase sammelten sich in einer ebenfalls mit luftfreiem Wasser gefüllten in der Schale c umgestürzten Röhre d.

Bei dieser Art der Operation muss man allerdings darauf verzichten, die gesammte in den Kohlen enthaltene Gasmenge zu gewinnen, aber man kann Luft vollständig beseitigen.

Eine Vorsichtsmaassregel ist beim Austreiben der Gase nicht ausser Acht zu lassen. Man darf das Wasser stets nur in gelindem Sieden erhalten; wird dies zu lebhaft, so diffundirt auch bei Anwendung eines möglichst guten Kautschukverschlusses Luft, wovon sich v. Meyer durch besondere Versuche überzeugt hat. Bei Gebrauch der Vorsicht dagegen, das Wasser, welches die Kohlen umgibt, nie zum vollen Sieden gelangen zu lassen, ist man vor dem Eintritt von Luft sicher.

Wasserbäder mit constantem Niveau kennen wir von verschiedenen Constructionen. Eins der einfachsten scheint mir das durch Fig. 10 veranschaulichte, im Kolbe'schen Laboratorium in Leipzig übliche zu sein. Es ist

Fig. 10.



besonders bequem für solche Laboratorien, denen eine Wasserleitung zu Gebote steht. Von der seitlichen Wandung des Wasserbades geht ein kupfernes Rohr a aus, welches die in beistehender Figur im Durchschnitte dargestellte Vorrichtung trägt. In die rechtwinkligen Fortsätze des Rohres a sind beiderseits kurze Glasröhren b eingekittet; dieselben umschliessen die vermittelst eines Kautschukringes mit b verbundene engere Glasröhre c, welche sich bequem auf- und abschieben lässt. Ihr oberer Rand bestimmt die Höhe des Wasserstandes im Wasserbade. Durch die mit Glashahn versehene Röhre d fliesst Wasser ein und füllt das Wasserbad, durch c fliesst das überschüssig eintretende Wasser ab. Man regulirt den Hahn von d so, dass stets etwas Wasser zuviel einströmt.

Schwefelwasserstoffvorrichtung. Man hat neuerdings in mehreren Laboratorien, namentlich in Zürich und in Leipzig, Gasometer von ziemlich bedeutenden Dimensionen, und gerade so eingerichtet wie die in den Leuchtgasfabriken gebräuchlichen, aufgestellt, welche mit Schwefelwasserstoffgas gefüllt werden und das ganze Laboratorium durch ein Röhrensystem mit dem wichtigen Reagens versorgen. Um den Unannehmlichkeiten und Gefahren vorzubeugen, welche das Offenstehenlassen eines mit dem grossen Schwefelwasserstoffgasometer in Verbindung stehenden Hahnes zur Folge haben kann, hat Kolbe im Leipziger Laboratorium eine sehr zweckmässige und praktische Einrichtung getroffen. Er beschreibt dieselbe in einer Abhandlung: „Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen", *), auf welche in Betreff der Einzelheiten verwiesen werden muss.

Kaehler's Universal-(Büretten)-Halter,**) dessen einfache Construction aus nebenstehender Abbildung leicht ersichtlich ist, besteht aus folgenden einzelnen Theilen:

1. Dem Stativ nebst dazugehöriger Platte oder Dreifuss.
2. Dem Halter.
3. Der Nuss, mit horizontalem Arm und Flügelmutter.

Das Stativ ist aus Eisen resp. Messing gefertigt; als Fundament dient

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 3, 28.

**) Pharmaceut. Centralhalle 12, 406.

Fig. 11.



demselben entweder eine Holz- oder Porzellanplatte oder auch ein Dreifuss aus bronzirtem Eisen.

Der Halter selbst, aus Eisen (Messing) gefertigt, besteht aus einem starken mit zwei sich im Scheitelpunkt kreuzenden Bohrlöchern versehenen Mittelstück, von dessen Endpunkten je zwei Arme von gleicher Länge auslaufen. Jeder Arm ist an seinen Endpunkten mit einem Haken, einem zu $^2/_3$ offenen Ringe, versehen. Zwischen den beiden Armen und mit diesen in einer Linie sind beiderseits Metallstifte befestigt, auf welchen sich eine, in eine gekehlte Platte endende Messinghülse mittelst einer Schraubvorrichtung hin und herbewegen lässt.

Die Nuss wird auf das Stativ gesteckt, kann auf demselben mittelst einer Schraube befestigt werden und ist mit einem horizontalen Arm versehen, welcher in eine Schraube mit Flügelmutter endet. Dieser seitliche Arm ist zur Aufnahme des Halters bestimmt, indem man denselben durch die Queröffnung aufsteckt. Die Flügelmutter dient zur Feststellung desselben.

Um die Bürette einzuspannen fügt man dieselbe in die offenen Ringe und schiebt die vorhin erwähnte Messinghülse unter Anwendung der Schraubvorrichtung vorwärts, wodurch die Bürette in die Ringe hineingepresst wird und einen ausserordentlich sicheren Halt bekommt.

Um dieselbe herauszunehmen, hat man nur nöthig, die Spannung durch Rückbewegung der betreffenden Schraubenmutter zu mindern.

Als Vorzüge des Halters sind besonders hervorzuheben:

1. Die Scala der Bürette liegt frei; das Ablesen kann daher ohne jede Störung geschehen.
2. Die Bürette lässt sich fester und sicherer einspannen, als bei den Haltern älterer Construction, da sich drei Punkte darbieten, auf welche ein gleichmässiger und gleichzeitiger Druck ausgeübt werden kann und
3. gestattet der Umstand, dass jedes beliebige Rohr seitwärts in die Ringe eingelegt werden kann, die vielseitigste Anwendung des Halters für Röhren und aus Röhren gefertigte Apparate aller Art.

So z. B. bietet der Kaehler'sche Halter ein willkommenes und billiges Hilfsmittel zum Experimentiren mit den Hofmann'schen Apparaten. (Siehe: A. W. Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie.)

Will man den Kaehler'schen Halter als Retortenhalter, Kühlerstativ oder als Röhrenträger benutzen, so findet die vorhin beschriebene Nuss mit horizontalem Arm Anwendung.

Die an dem Halter befindlichen Ring-Haken sind für Röhren bis 20^{mm} äussere Weite berechnet. Um Röhren von weiterem Umfang einzuspannen, ersetzt man die kleineren Haken durch grössere; diese sind mit demselben Schraubengewinde versehen und können daher ohne Umstände an Stelle der kleineren eingefügt werden.

Ueber ein neues Hygrometer hat Wildman O. Whitehouse*) Angaben gemacht. Die durch die Wasseraufnahme einer dünnen Schicht concentrirter Schwefelsäure erzeugte Wärme dient als Maassstab und wird mittelst eines Thermometers gemessen. Die Einzelnheiten der Construction des Apparates sind in dieser vorläufigen Mittheilung noch nicht angegeben.

Einen Thermoregulator hat Dr. Jeannel**) construirt. Der Apparat beruht auf demselben Principe wie der von Th. Schorer***) verbesserte Bunsen'sche und weicht nur in den Einzelnheiten seiner etwas complicirteren Construction ab; ich begnüge mich deshalb damit, auf die Originalabhandlung zu verweisen.

Eine Modification des Pyknometers, welche J. Lawrence Smith†) als neu beschreibt, ist, bis auf eine kleine Abänderung im Detail der Construction, genau die von W. F. Gintl in dieser Zeitschrift **8**, 122 angegebene.

Zur Aufbewahrung mikroskopischer Präparate empfiehlt A. Schultze††) eine concentrirte, nahezu gesättigte, wässerige Auflösung von essigsaurem Kali, welche dieselben Vorzüge wie Glycerin ohne verschiedene Nachtheile desselben bieten soll.

Ueber die Empfindlichkeit des Lackmuspapiers hat Charles Bullock†††) Versuche angestellt. Verf. gibt zunächst an, dass man nach

---

*) Chem. News **25**, 123.

) Annales Chim. Phys. [4. ser.] **25, 386.

***) Diese Zeitschr. **9**, 213.

†) American Chemist **2**, 208.

††) Arch. für mikrosk. Anatomie **7**, 180. Durch Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1871, pag. 447.

†††) American Journ. of Pharmacy [4. ser.] **2**, 9.

seinen Erfahrungen das beste Lackmuspapier erhält, wenn man die von R. Fresenius in seiner Anleitung zur qualitativen Analyse gegebenen Vorschriften befolgt. Mit auf diese Weise dargestelltem Lackmuspapiere hat Verfasser seine Versuche ausgeführt.

a) Blaues Lackmuspapier:

Je ein Tropfen einer 30procentigen Essigsäure wurde mit verschiedenen Mengen Wasser gemischt und das Verhalten gegen blaues Lackmuspapier untersucht:

4	Unzen Wasser:	Farbenveränderung unmittelbar,
6	„ „	vollständig roth in $^1/_2$ Minute.
10	„ „	am Rande in $^1/_4$ Min. roth; vollständig roth in 1 Min.
13	„ „	vollständig roth in $1^1/_2$ Min., roth bleibend beim Trocknen.
16	„ „	bildet die Grenze der Empfindlichkeit.

b) Rothes Lackmuspapier:

1 Gran wasserfreien kohlensauren Natrons wurde in verschiedenen Mengen Wasser gelöst, und das Verhalten gegen rothes Lackmuspapier geprüft:

32	Unzen Wasser:	Bläuung nach 1 Min.
56	„ „	Bläuung in 3 Min.
64	„ „	Bläuung in 4 Min.
80	„ „	Bläuung in 7 Min.
160	„ „	Grenze der Empfindlichkeit.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann und H. Fresenius.

Trennung von Kali und Natron. Th. Schlösing*) hat ein Verfahren zur Trennung von Kali und Natron empfohlen, welches sich auf die Unlöslichkeit des überchlorsauren Kali's in Weingeist gründet, und welches seit Serullas, der es zuerst vorschlug, ziemlich ausser Gebrauch gekommen ist.

---

*) Compt. rend. **73**, 1269.

Nach den Angaben des Verfassers verfährt man am besten folgendermaassen.

Man concentrirt die Lösung (in welcher Kali und Natron als Chlormetalle oder salpetersaure Salze vorausgesetzt sind) in einer gewogenen kleinen Porzellanschale und fügt eine frisch bereitete Mischung von Königswasser und überchlorsaurem Ammon zu. — Lässt man auf überchlorsaures Ammon schwaches Königswasser einige Minuten lang einwirken, so wird es zersetzt und man hat ein Gemenge von Ueberchlorsäure, Salpetersäure und Salzsäure; dieses ist es, was Schlösing anzuwenden empfiehlt. Denn es wirkt, wegen der grösseren Stärke der erstgenannten Säure, auf salpetersaure Salze und Chlormetalle wie Ueberchlorsäure allein und verwandelt dieselben (vorausgesetzt, dass Ueberchlorsäure in genügender Menge vorhanden ist) völlig in überchlorsaure Salze. Man verdampft zur Trockne und erhitzt bis keine weissen Dämpfe von Ueberchlorsäure mehr entweichen, der Rückstand besteht dann aus den überchlorsauren Salzen der Alkalien. Nach dem Erkalten behandelt man wiederholt mit kleinen Quantitäten von 36procentigem Alkohol und decantirt durch ein kleines Filter, welches die mitgerissenen Theilchen des Kalisalzes zurückhält. Da das zurückbleibende überchlorsaure Kali stets noch etwas Natronsalz enthält und zwar um so mehr, je grösser der Gehalt der ursprünglichen Flüssigkeit an Natron war, so löst man es nach diesem ersten Auswaschen in möglichst wenig heissem Wasser und verdampft zur Trockne. Wäscht man dann noch zweimal mit Alkohol, so ist das Salz vollkommen rein. Das auf dem Filter befindliche überchlorsaure Kali löst man in ein paar Tropfen kochenden Wassers, fängt dieselben in dem Schälchen auf, verdampft von Neuem zur Trockne und erhitzt bis auf etwa 250° C. Das Salz ist dann vollkommen trocken und zur Wägung geeignet. Die alkoholische Lösung des überchlorsauren Natrons verdampft man in einem kleinen langhalsigen Kölbchen, zersetzt darin das Salz durch Erhitzen, nimmt mit Wasser auf und verdampft in einer Platinschale zur Trockne. Da jedoch das so erhaltene Chlornatrium meist noch etwas überchlorsaures Natron enthält, so ist es für genaue Bestimmungen besser es in schwefelsaures Natron überzuführen. Statt das überchlorsaure Natron durch Erhitzen zu zersetzen, kann man es gleich mit Schwefelsäure behandeln; man bedient sich dazu eines Porzellangefässes.

Als analytische Belege theilt der Verfasser mit:

Angewandt:		Gefunden:
Chlorkalium	0,6432 Grm.	überchlors. Kali 1,1939 Grm.
Chlornatrium . . .	0,3855 «	= 0,6432 Grm. K Cl
überchlors. Ammon .	2,2000 «	schwefels. Natron 0,4678 Grm.
36proc. Alkohol . .	30 CC.	= 0,3854 Gr. Na Cl.
Chlorkalium	0,0358 Grm.	überchlors. Kali 0,0640 Grm.
Chlornatrium	1,2967 «	= 0,0345 Grm. K Cl.
überchlors. Ammon .	3,0000 «	schwefels. Natron 1,5705 Grm.
36proc. Alkohol . .	40 CC.	= 1,2940 Grm. Na Cl.
Chlorkalium . . .	0,7772 Grm.	überchlors. Kali 1,1430 Grm.
Chlornatrium . . .	0,0023 «	= 0,7770 Grm. K Cl.
überchlors. Ammon .	2,0000 «	schwefels. Natron 0,0029 Grm.
36proc. Alkohol . .	20 CC.	= 0,0024 Grm. Na Cl.

Schlösing macht darauf aufmerksam, dass die Ueberchlorsäure die Trennung von Kali und Natron ermögliche, selbst wenn eine der beiden Basen in einer im Verhältnisse zur Menge der anderen sehr kleinen Quantität zugegen ist.

Sind Kali und Natron von Schwefelsäure oder feuerbeständigen Säuren begleitet, so müssen diese zunächst auf gewöhnliche Weise fortgeschafft werden. Die Gegenwart von Kalk, Baryt und Magnesia dagegen hindert nach dem Verf. in keiner Weise die genaue Bestimmung des überchlorsauren Kalis. Zum Beleg führt der Verf. an:

Angewandt:	
Chlorkalium	0,0835 Grm.
schwefels. Magnesia	0,5740 „
Chlornatrium	1,2980 „
Chlorcalcium	0,2330 „

nach Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum und Verwandlung der Basen in überchlorsaure Salze wurden erhalten:

0.1531 Grm. überchlorsaures Kali = 0,0824 Grm. Chlorkalium.

So genau und scharf diese Methode nach den mitgetheilten analytischen Belegen zu sein scheint und so einfach und rasch sie sich ausführen lässt, mit ebenso grosser Vorsicht muss man sie aufnehmen, denn Kolbe *), welcher die Methode durch Fahlberg prüfen liess, theilt mit, dass die Resultate dieser Prüfung durchaus nicht befriedigend waren. Kolbe sah sich hierdurch veranlasst Versuche über die Löslichkeit des über-

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.) 5, 93.

chlorsauren Kali's in 36procentigem Alkohol anzustellen. Er fand, dass dieses Salz nicht, wie Schlösing voraussetzt, in 36procentigem Alkohol unlöslich ist, sondern dass 100 CC. dieses Alkohols 0,53 Grm. davon bei + 17° C. aufzulösen im Stande sind (Mittel aus 2 Versuchen.)

Da in der Abhandlung von Schlösing möglicher Weise durch einen Druckfehler 36grädiger Alkohol statt 63grädigen angegeben sein konnte (wennschon das wenig wahrscheinlich ist, da dieselbe Zahl in viermaliger Wiederholung vorkommt), so prüfte Kolbe auch die Löslichkeit des überchlorsauren Kali's in 63procentigem Alkohol und fand, dass 100 CC. desselben bei + 17° 0,265 Grm. davon aufnehmen.

Die Methode muss jedenfalls noch mehrfach geprüft werden, ehe sie sich Eingang verschaffen kann und theile ich deshalb hier noch die Bereitungsweise des überchlorsauren Ammons mit, wie sie Schlösing anräth. Sie erfordert 3 Operationen, die Darstellung des chlorsauren Natrons, die Ueberführung desselben in überchlorsaures Salz durch Erhitzen und die Umsetzung des überchlorsauren Natrons mit Chlorammonium.

Chlorsaures Natron lässt sich in grossen Mengen darstellen, indem man entweder die Mischung von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk, welche die mit Chlor gesättigte Lösung von unterchlorigsaurem Kalk beim Kochen liefert, mit Soda behandelt oder indem man Sodalösung direct mit Chlor sättigt. Die Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Chlornatrium gelingt leicht, wenn man die verschiedene Löslichkeit beider Salze in Wasser zu Hülfe nimmt. Der Verf. gibt an, dass 100 Thle. bei 122° mit chlorsaurem Natron bei Anwesenheit von Chlornatrium gesättigten Wassers beim Abkühlen 181 Thle. chlorsaures Salz abscheiden und dass alles Kochsalz in Lösung bleibt.

Die Ueberführung des chlorsauren Natrons in überchlorsaures durch Erhitzen ist analog der des chlorsauren Kalis unter denselben Bedingungen, ja sie scheint noch glatter zu verlaufen, indem die Entwickelung von Sauerstoff fast aufhört, wenn die Masse teigig geworden ist. Das Product der Operation ist ein Gemenge von Chlornatrium, einem Rest von chlorsaurem Natron und viel überchlorsaurem Natron. Man nimmt mit möglichst wenig Wasser auf und erhält nach der Digestion eine syrupartige Lösung des überchlorsauren Salzes; der grösste Theil des Chlornatriums und chlorsauren Natrons bleiben in Form eines krystallinischen Niederschlages zurück, den man auf einem Trichter abtropfen lässt.

Die Lösung wird in der Wärme mit einer heiss gesättigten Lösung

von Salmiak versetzt und scheidet dann beim Erkalten grosse Krystalle von überchlorsaurem Ammon aus.

Krystallisirt das überchlorsaure Ammon in Gegenwart von Kalisalzen, so schliesst es Kali ein, von dem man es durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht befreien kann, es ist deshalb wesentlich, dass der Ausgangspunkt der Arbeit, das chlorsaure Natron, von Kali frei ist.

Um das überchlorsaure Ammon auf seine Reinheit zu prüfen, zersetzt man es durch schwaches Königswasser und verdampft zur Trockne; es darf keinen Rückstand hinterlassen.

Zur Trennung der Magnesia von Kali und Natron. Th. Scherer*) dampft für diesen Zweck die salzsaure Lösung der Basen, in welcher sich auch Ammonsalze befinden können, in einer Platinschale nicht ganz zur Trockne, fügt eine grössere Menge gepulverten oxalsauren Ammons hinzu, erhitzt und glüht zuletzt schwach. Hierbei muss man Sorge tragen, dass alle Partien der in der Schale ausgebreiteten Salzmasse einer solchen höheren Temperatur ausgesetzt werden. Alsdann übergiesst man die Masse mit Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Auf dem Filter bleibt die Magnesia als kohlensaures Salz zurück, während sich in dem völlig magnesiafreien Filtrate die kohlensauren Alkalien aufgelöst befinden. — Die Trennung beruht theils auf der Entstehung von oxalsaurer Magnesia, die beim Glühen zu kohlensaurer wird, theils auch wohl darauf, dass die Temperatur, bei der das oxalsaure Ammon sich in kohlensaures Salz verwandelt, höher ist als die, bei welcher sich kohlensaures Ammon verflüchtigt.

Wendet man kohlensaures anstatt oxalsaurem Ammon an, so gelingt die Trennung nicht, auch dann nicht, wenn ein noch so grosser Ueberschuss des ersteren Salzes vorhanden ist.

Selbstverständlich muss das oxalsaure Ammon von so reiner Beschaffenheit sein, dass es beim Glühen keinen Rückstand hinterlässt. Das im Handel vorkommende krystallisirte Salz muss meistens vor der Anwendung noch einmal umkrystallisirt werden. Bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Lösung der Basen ist die Trennungsmethode nicht anwendbar, oder jedenfalls weniger gut, weil sich das hierbei bildende schwefelsaure Ammon später zersetzt als das oxalsaure.

(Casselmann.)

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 3, 476.

Für die Bestimmung von Aetznatron neben kohlensaurem Natron empfiehlt Tuchschmid *) eine Methode, die sich darauf gründet, dass eine Lösung, welche neben kohlensaurem Natron noch Aetznatron enthält, das gelbe Curcumapapier gelbroth färbt. Versetzt man die Flüssigkeit mit einer Säure, so geht die erwähnte Farbe in Carmoisinroth über, sobald die letzte Spur von Aetznatron neutralisirt ist. Das kohlensaure Salz kann nachher noch in gewöhnlicher Weise maassanalytisch bestimmt werden. Ist viel Aetznatron neben dem kohlensauren Salz vorhanden, so nimmt man von Zeit zu Zeit aus der mit Normalsäure titrirten Flüssigkeit einen Tropfen auf ein trockenes Curcumapapier und bestimmt genau den Punkt, wo sich der Kern und der Ring des Tropfens gleichmässig carmoisinroth färben. Man soll nach dieser Methode das Aetznatron neben dem kohlensauren Salz bis auf 0,5 p. C. genau bestimmen können, weshalb dieselbe sich besonders für Sodafabrikanten empfehlen dürfte.

(Casselmann.)

Ueber das Verhalten des Kieselfluorkaliums vor dem Löthrohre hat F. Stolba **) Versuche angestellt. Setzt man ein befeuchtetes Stückchen Kieselfluorkalium am Platindrahte der Löthrohrflamme aus, so schmilzt es zu einer klaren Perle, die in der Kälte emailartig wird. Bei längerer Einwirkung der Flamme entwickelt die Perle Nebel von Fluorkieselgas, nimmt an Volum ab und bildet nunmehr eine Masse, die sowohl in der Hitze als auch nach dem Erkalten eine vollkommen farblose Perle gibt. Diese Substanz besteht, qualitativen Versuchen zufolge, aus Fluorkalium und kieselsaurem Kali und ist zerfliesslich.

Interessant ist die Eigenschaft der Perle, durch die meisten färbenden Metalloxyde, ähnlich wie die Borax- oder Phosphorsalzperle, gefärbt zu werden, so von Kobalt schön blau u. s. w. Diese Färbungen stimmen bei manchen Metalloxyden mit jenen beim Borax oder Phosphorsalz überein, sind auch ebenso häufig bei den Metallen, die verschiedene Oxydationsstufen bilden können, in der Oxydations- und Reductionsflamme verschieden. Bei gewissen Metalloxyden jedoch, z. B. bei der Titansäure und Wolframsäure, erhält man keine Färbung.

Der Verfasser glaubt, dass die genannten Eigenschaften eine Verwendung des Kieselfluorkaliums als Löthrohrreagens für manche Fälle zweckmässig erscheinen lassen.

---

*) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 625.

**) Abhandlungen der k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch., VI. Folge, Bd. 4. (Vom Verfasser als Separatabdruck eingesandt.)

Kieselfluornatrium liefert abweichend von dem Kaliumsalz unter keinen Umständen eine farblose und durchsichtige Perle, sondern stets eine nach dem Erkalten emailartige Masse.

Die Anwendung des Kieselfluornatriums in der Maassanalyse empfiehlt F. Stolba *), indem er besonders folgende Vortheile desselben hervorhebt:

1) Es lässt sich leicht völlig rein darstellen.

2) Es ist wasserfrei und nicht im Geringsten hygroskopisch, so dass es mit aller Sicherheit abgewogen werden kann.

3) Es ist in Wasser hinreichend löslich, um auch in Lösung zum Titerstellen Anwendung finden zu können, wodurch das Wägen in Messen verwandelt wird.

4) Gegen Alkalien verhält es sich wie eine starke Säure, so dass man zunächst diese auf Kieselfluornatrium stellt.

5) Die auf Kieselfluornatrium gestellten Flüssigkeiten sind im System vollkommen richtig.

Das Kieselfluornatrium zersetzt sich mit den Alkalien im Sinne folgender Gleichung:

$$Na\ Fl, Si\ Fl_2 + 2\ Na\ O = 3\ Na\ Fl + Si\ O_2;$$

es werden also 47 Grm. Kieselfluornatrium von 1000 CC. Normalalkalilauge gerade zersetzt; — wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes bereitet man sich jedoch am besten eine Zehntelnormallösung (4,7 Gr. im Liter enthaltend).

Zum Titerstellen wendet man 1—300 CC. dieser Lösung an und arbeitet am besten in einer Porzellanschale.

Zur Darstellung chemisch reinen Kieselfluornatriums empfiehlt der Verfasser folgende Methode:

Eine gesättigte Lösung von Kochsalz oder Sal gemmae wird mit so viel Kieselflusssäure versetzt, dass ein starker Niederschlag entsteht. Derselbe besteht aus Kieselfluornatrium, enthält aber fast alles Kali, welches etwa im Kochsalze enthalten war, als Kieselfluorkalium.

Man filtrirt von dem Niederschlage ab und setzt etwas von diesem Filtrate der zur Fällung zu verwendenden Kieselflusssäure zu. Es entsteht ein Niederschlag von Kieselfluornatrium, welcher die in der Kieselflusssäure gelöste Kieselsäure mit niederreisst. Man filtrirt und versetzt

*) Abhandlungen der k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. VI. Folge, Bd. 4. (Als Separatabdruck vom Verfasser eingesandt.)

nun mit der so gereinigten Kieselflusssäure die vorbereitete Kochsalzlösung.

Das ausgeschiedene Kieselfluornatrium wird mit etwa seinem 10-fachen Volum destillirten Wassers durch Decantation bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und scharf getrocknet.

Zur Gasanalyse. E. Ludwig *) schlägt Methoden vor zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, schwefeliger Säure und Kohlenoxyd in Gasgemengen. Die Absorption des Schwefelwasserstoffes wird mit Gypskugeln, denen phosphorsaures Blei, die der schwefligen Säure mit eben solchen, denen Braunsteinpulver innig beigemengt ist, vorgenommen.

Zur Entfernung des Kohlenoxydes aus Gasgemengen führt man mit Chromsäure getränkte Gypskugeln ein, lässt etwa 12 Stunden einwirken und absorbirt die erzeugte Kohlensäure mit einer Kalikugel.

Da die Gypskugeln jedoch nicht nur chemisch, sondern auch durch ihre Poren absorbirend wirken — von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Grubengas und Kohlenoxyd nehmen sie zwar nur kaum nachweisbare Mengen auf, dagegen wird Kohlensäure in erheblicher Menge absorbirt — so empfiehlt der Verfasser die Poren durch concentrirte Phosphorsäurelösung auszufüllen, wodurch allerdings die rasche Wirksamkeit der Kugeln bedeutend beeinträchtigt wird.

Der zur Verwendung kommende Gyps muss natürlich von kohlensaurem Kalk frei sein und da der käufliche gebrannte Gyps diese Verunreinigung gewöhnlich enthält, so wählt man am Besten Stücke von krystallisirtem Gyps, welche entweder ganz frei von kohlensaurem Kalk sind oder doch nur wenig davon enthalten, verwandelt sie in grobes Pulver, digerirt mit verdünnter Salzsäure bis zur Entfernung jeder Spur von kohlensaurem Kalk, wäscht mit Wasser, trocknet und erhitzt in einer Porcellanschale über mässigem Feuer, bis alles Krystallwasser entwichen ist.

Die Bereitung der Kugeln geschieht in einr mit etwas Oel **) bestrichenen Kugelform. Die Kugeln werden vor der Verwendung resp. der Imprägnirung mit Chromsäurelösung getrocknet.

---

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. **162**, 53.

**) Bei Darstellung der Gypskugeln, welche mit Chromsäure imprägnirt werden sollen, wird die Kugelform mit Paraffin eingerieben, weil bei Anwendung von Oel die Chromsäure das in die Poren der Gypskugeln eingedrungene Oel oxydiren und so beträchtliche Mengen von Kohlensäure erzeugen würde, dass jede exacte Volumbestimmung unmöglich ist.

Die vom Verfasser angegebenen Verhältnisse für die Absorptionsgemische sind:

a) Kugeln aus Gyps und phosphorsaurem Blei:

2 Gewichtstheile phosphorsaures Blei.

2 „ gebrannter Gyps.

b) Kugeln aus Gyps und Braunstein oder Bleihyperoxyd:

Gleiche Gewichtstheile.

c) Gypskugeln mit Chromsäurelösung getränkt:

Da bei einer Verdünnung von 1 Volum gesättigter Chromsäure mit 2 Vol. Wasser Kohlenoxyd noch rasch genug oxydirt wird, Wasserstoff und Grubengas aber unverändert bleiben, so ist die Chromsäurelösung in der bezeichneten Concentration zur Imprägnirung der Kugeln am geeignetsten.

Die vom Verfasser mitgetheilten Beleganalysen thuen dar, dass nach seiner Verfahrungsweise gute Resultate erhalten werden.

Ueber die Löslichkeit des Chlorsilbers in starker Salpetersäure hat T. E. Thorpe*) Versuche angestellt.

Das Chlorsilber war mit grosser Sorgfalt dargestellt, ebenso war die Salpetersäure möglichst rein. 100 Theile der Säure lösen etwa 2 Theile Chlorsilber; die Gegenwart niedriger Oxyde des Stickstoffs modificirt die Löslichkeit nicht wesentlich. War das Chlorsilber durch den Einfluss des Lichtes geschwärzt worden, so war es weniger löslich, 100 Theile der Säure nahmen dann nur 0,8 Theile davon auf.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Reaction auf Brucin. Versetzt man nach Untersuchungen von Hager**) eine farblose Brucinlösung mit verdünnter Schwefelsäure, fügt gepulverten Braunstein hinzu und lässt unter häufigem Umschütteln einige

*) Chem. News **25**, 199.

**) Pharm. Centralhalle 1871, Nr. 43, p. 409.

Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so resultirt ein Filtrat, welches je nach der Brucinmenge eine gelblichrothe bis blutrothe Farbe hat. Die Lösung gibt mit Pikrinsäure eine gelbliche amorphe Fällung, mit Kalibichromat dagegen, sobald kein Strychnin zugegen ist, keine Fällung. Versetzt man das Filtrat ferner mit concentrirter Salpetersäure, kocht auf und fügt der erkalteten nunmehr gelben Flüssigkeit Zinnchlorürlösung hinzu, so erfolgt immer noch eine violette Farbenreaction.

Ueber Reactionen auf Colchicumalkaloïde. Die Angaben, dass Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid und ebenso Pikrinsäure in Colchicinlösungen keine Niederschläge bewirken, berichtigt Hager*) dahin, dass dies in säurefreien Colchicumalkaloïdlösungen seine Richtigkeit hat, dagegen bewirken alle drei Reagentien in sauren, z. B. schwefelsauren Alkaloïdlösungen reichliche starke Niederschläge und zwar die beiden ersten weisslichgelbe, oder sie färben sehr verdünnte Lösungen gelb. Der Niederschlag von Pikrinsäure in schwefelsaurer Lösung backt nach kurzer Zeit zusammen und hängt sich harzartig an die Gefässwandung. Der Niederschlag von Phosphormolybdänsäure wird von überschüssigem Ammon gelöst und zwar bei Gegenwart von reinem Colchicin fast farblos, bei gleichzeitiger Gegenwart von etwas Colchiceïn schwach bläulich. Wird die fast farblose oder schwach gelbliche wässrige Colchicumalkaloïdlösung mit gepulvertem Braunstein versetzt, und mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, einen halben Tag bei Seite gestellt und zuweilen umgeschüttelt, so erhält man ein Filtrat von gesättigt gelber Farbe, welches mit Natronphosphomolybdänat einen gelben Niederschlag gibt, der sich in einem Ammonüberschuss nur zum Theil, aber mit gesättigt blauer Farbe löst. Gerbsäure gibt mit der neutralen oder schwach sauren Alkaloïdlösung einen weisslichen oder gelblichweissen käsigen Niederschlag, der in kalter verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich, leicht löslich dagegen in verdünnter Essigsäure ist. Ein neues Reagens ist nach Hager Carbolsäure oder Phenolwasser. Man bereitet es durch kräftiges Schütteln von 6 Theilen reiner Carbolsäure mit 100 Theilen kaltem destillirtem Wasser und Filtriren. Lässt man zu der kalten wässrigen, säurefreien oder doch sehr schwach sauren Colchicumalkaloïdlösung von dem Phenolwasser fliessen, so entsteht eine starke weisse Trübung, welche auf Zusatz von Säuren verschwindet. Nicotin gibt in völlig säurefreien Lösungen mit Phenolwasser eine gleich starke Trübung. Coniin unter

*) Pharm. Centralhalle 1871, Nr. 45, p. 433 und 441.

gleichen Verhältnissen eine schwache Trübung, doch bei Gegenwart einer geringen Spur einer freien Säure nicht, dagegen erleidet Digitalin nur in sehr schwach schwefelsaurer Lösung durch Phenolwasser eine Trübung, nicht in der säurefreien.

Ueber Caffeïn. Nach den Untersuchungen von Thompson*) verflüchtigen sich beim gewöhnlichen Rösten der Kaffeebohnen ganz erhebliche Mengen von Caffeïn, die man in einem zweckentsprechend hergerichteten Röstapparat leicht condensiren und gewinnen kann. Ein Pfund Kaffeebohnen soll durchschnittlich 75 Gran Caffeïn liefern. Die völlige Unlöslichkeit des Caffeïns in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali benutzt Thompson zur Trennung dieses Alkaloïds von anderen Beimischungen. Hat man aus einem Kaffeeauszug durch Bleiessig Tannin etc. etc. entfernt, so bekommt man in dem entbleieten und durch Abdampfen concentrirten Filtrat durch kohlensaures Kali eine Fällung von Caffeïn, die durch Auflösen in Alkohol etc. leicht krystallisirt erhalten werden kann. Leitet man die Dämpfe, welche sich aus einer Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali entwickeln, in eine wässrige Lösung von Caffeïn, und verdunstet diese darauf im Wasserbade, so resultirt ein blutrother Rückstand, wodurch sich noch $^1/_{1000}$ Gran Caffeïn nachweisen lässt.

Ueber Reactionen auf Solanin. Die Behauptung, dass Solanin mit Pikrinsäure keinen Niederschlag gibt, gilt nach Hager's**) Untersuchungen nur von der neutralen oder sehr schwach sauren Lösung, denn auf weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und selbst Salzsäure entsteht ein starker gelber Niederschlag. — Gerbsäure soll in nicht zu verdünnten Solaninlösungen erst nach vielen Stunden einen Niederschlag erzeugen. Diese Reaction hat jedoch einen besonderen Haken, indem das Solanintannat sich ungemein leicht in überschüssiger Gerbsäure auflöst. Wenn man aber zu der mit viel verdünnter Schwefelsäure versetzten Solaninlösung Gerbsäure gibt, so erhält man sofort einen starken weissen Niederschlag von Solanintannat. Der Niederschlag durch Natronphosphomolybdänat wird von einem Ammonüberschuss nicht blau gefärbt und am Boden der farblosen ammoniakalischen Flüssigkeit sammelt sich ein weisser, flockiger Bodensatz. Wenn man jedoch die stark schwefelsaure Solaninlösung mit Braunsteinpulver mehrere Stunden macerirt

*) The Pharmac. Journ. and Transact. 1871, March, p. 704.
**) Pharm. Centralhalle 1871, p. 441.

und öfter schüttelt, so resultirt ein farbloses Filtrat, dessen Phosphomolybdänatniederschlag durch einen Ueberschuss von Ammon sich theils blau löst, theils sich mit blauer Farbe absetzt. Gold- und Silbersalze werden nach Hager durch Solanin nicht reducirt.

Ueber das Vorkommen von Inosit im Pflanzenreich. Nachdem Vohl zuerst das Vorkommen des Inosits in der Familie der Leguminosen dargethan und Marmé und Gintl Inosit auch in anderen, sehr verschiedenen Pflanzenfamilien aufgefunden hatten, versuchte Hilger*) die Abscheidung dieses interessanten Körpers aus dem Most verschiedener Traubensorten (Riesling, Oestreicher, Junker, Gutedel etc. etc.), da bereits Lindenborn im Jahre 1867 die Gegenwart von Inosit im Weine bestätigte. Hilger befolgte folgende Methode: Der bis zur Hälfte concentrirte Saft wurde mit Baryumhydroxyd neutralisirt zu theilweiser Abscheidung der Säuren, das Filtrat wurde mit Bleizucker ausgefällt und hierauf im Wasserbade zur Trockne verdampft, nachdem zuvor der Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff entfernt war. Der trockene Rückstand zu wiederholten Malen mit absolutem Alkohol ausgekocht, wurde in heissem Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt und der erhaltene Bleiniederschlag, in Wasser vertheilt, mit H_2S zerlegt. Die so resultirende wässerige Lösung, fast frei von färbenden Stoffen, wurde concentrirt und mit einer Mischung von 10 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether so lange versetzt, bis eine Ausscheidung erfolgte. Nach 5—6-tägigem Stehen bei niederer Temperatur (am besten in Eis) scheiden sich nur schwach gefärbte krystallinische Massen aus, welche die bekannte Scherer'sche Inositprobe (Salpetersäure und Chlorcalcium bei Anwendung von Wärme) gaben. Schon die eigenthümliche Ausscheidung der krystallinischen Massen, in blumenkohlartig gruppirter Form, liess die Gegenwart von Inosit erkennen. Die so erhaltenen Ausscheidungen lieferten nach wiederholtem Auflösen und abermaligem Fällen mit eben genannter Mischung farblose Krystalle von Inosit, frei von unorganischer Substanz. Interessant ist ferner die Beobachtung Hilgers, dass Traubensäfte mit mehr freier Säure (Riesling, auch einige Oesterreicher Proben) verhältnissmässig mehr Inosit lieferten, als die zuckerreicheren Säfte. Ein Liter Most genügt um Inosit mit Sicherheit nachzuweisen. Da hiermit Inosit als normaler Bestandtheil des Saftes der Weintrauben festgestellt ist, so dürfte sehr wahrscheinlich auch in den Früchten der Familie der Po-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 160, p. 333.

maceen, Amygdaleen und Rosaceen diese Zuckerart zu finden sein. Von Interesse dürfte ausserdem sein, ob auch in den übrigen Theilen von Vitis vinifera, Blättern, Zweigen etc. etc. Inosit auftritt. Dass in den Blättern und jungen Trieben von Vitis vinifera Zucker enthalten ist, hat meines Wissens zuerst A. Petit*) dargethan, ich habe seitdem wiederholt Weinlaub zu sehr verschiedenen Jahreszeiten auf Zucker untersucht und zwar stets mit positivem Resultat**). Der möglichst reine, durch Fällen mit Aetzkali etc. dargestellte Zucker geht, mit Hefe versetzt, sofort in die alkoholische Gährung über, zeigte aber, zu sehr verschiedenen Zeiten dargestellt, niemals Drehung der Polarisationsebene, war also offenbar Invertzucker, d. h. eine Mischung von Levulose und Dextrose. 500 Grm. frische Blätter lieferten mir, aus dem nach der Gährung erhaltenen Alkohol berechnet, 3,5—5 Grm. Invertzucker. Neben dem Zucker finden sich in dem Safte der Blätter grosse Mengen von Weinsäure, Weinstein und weinsaurem Kalk; ich erhielt im Durchschnitt aus 500 Grm. grüner Blätter 5,5 Grm. weinsaure Salze. Ich fand ferner in den Blättern und jungen Trieben nicht unerhebliche Mengen, zum Theil in Wasser, zum Theil in verdünnter Salzsäure lösliche, gummi- und pectinartige Körper und ausserdem, gebunden an Kalk, ziemlich viel Oxalsäure, die sich leicht im chemisch reinen Zustande darstellen liess. In neuester Zeit hat v. Gorup-Besanez***) auch in den Blättern des s. g. wilden Weines, Ampelopsis hederacea, die Anwesenheit grosser Mengen von Weinsäure und weinsauren Salzen, sowie von Invertzucker dargethan. v. Gorup-Besanez gelang es weiter in dem Safte der Blätter von Ampelopsis hederacea die Anwesenheit von Brenzcatechin (Oxyphensäure) nachzuweisen, sowie das Vorhandensein von Glycolsäure zu constatiren, die früher schon von Erlenmeyer†) in dem Safte unreifer Trauben nachgewiesen wurde. Ich habe im vorigen Jahre einmal kleine Mengen von wilden Weinblättern untersucht und mich ebenfalls von dem reichen Gehalt derselben an Weinsäure und weinsauren Salzen, sowie an gährungsfähigem Zucker überzeugt. Die mit Wasser erschöpften Blätter gaben, wie die Blätter von Vitis vinifera, an warme Salzsäure erhebliche Mengen gallertartiger Pectinkörper, sowie von oxalsaurem Kalk ab. Nachdem somit dargethan ist, dass die Glycolsäure sowohl in Weinmost, wie auch

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 195, p. 353.
**) Annal. d. Oenologie, Bd. 2, p. 395.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 161, p. 225.
†) Heidelb. Jahrb. 1866, p. 257.

in den Blättern von Ampelopsis hederacea vorkommt, ist wohl nicht zu zweifeln, dass sie sich auch in den Blättern von Vitis vinifera finden wird und sicherlich wird dasselbe auch mit dem Inosit der Fall sein. Bemerken muss ich schliesslich noch, dass der von mir aus den Blättern von Vitis vinifera (Gutedel, Riesling) dargestellte Alkohol durch ein äusserst feines Weinbouquet ausgezeichnet ist, welches dem Alkohol, den ich aus den Blättern von Ampelopsis hederacea erhielt, abgeht. (N.)

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber die Anwendung der Sprengel'schen Quecksilber-Luftpumpe in der Analyse. Wie früher schon Frankland*), so macht auch jetzt W. Gibbs**) von der Sprengel'schen Luftpumpe bei Stickstoffbestimmungen Gebrauch. Die Pumpe, welche Gibbs anwendet, weicht in einigen Punkten von Frankland's Apparat ab. Wiederholtes Zerbrechen des Glasrohrs machte es zunächst nothwendig, die Fallröhre so biegsam wie möglich zu machen. Zu diesem Zweck versah Gibbs letztere mit drei Gliedern und ersetzte die gläserne T-Röhre durch eine eiserne. Der wagerechte Arm der Pumpe wird dann direct durch einen gut schliessenden Kautschukstopfen mit der Verbrennungsröhre verbunden. Die Abbildung Fig. 5 auf Taf. III. zeigt die leicht verständliche Einrichtung des ganzen Apparates. Die Cylinder a und b sind von gutem Kautschuk und dicht mit Eisendraht umwickelt. Zum weiteren Schutz derselben dienen dickere Röhren von Kautschuk, die unten und oben zugebunden und mit Quecksilber gefüllt sind. Die Enden der eisernen T-Röhre sind in ähnlicher Weise verwahrt; die Glasröhre ist in die T-Röhre eingekittet. Das untere Glied c ist einfacher, es hat keine äussere Röhre, besteht aus dickem Kautschuk, welcher aussen mit einem aus Pech, Guttapercha und Wachs bereiteten Firniss überzogen ist. Eine starke bei k eingefügte Stahlschraube dient um das Abfliessen des Quecksilbers durch die Pumpenröhre, deren Durchmesser circa $1{,}5^{mm}$ ist, zu reguliren. Der Quecksilberbehälter M besteht aus einer grossen

*) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 489.

**) Aus The Americ. Journ. of Sciences and Arts. Vol. 48. Vom Verf. eingeschickt.

grünen Glasflasche, deren Boden abgesprengt und die mittelst eines guten Stopfens mit der Pumpe verbunden ist.

Die Anwendung des Apparates zu absoluten Stickstoffbestimmungen ist folgende: In die ziemlich kurze Verbrennungsröhre gibt man zunächst einige Gramm kohlensaure Magnesia und darauf die zu verbrennende Substanz, gemischt mit chromsaurem Bleioxyd und 5—6 Gramm chromsaurem Quecksilberoxydul. Der vordere Theil der Röhre wird sodann mit frisch reducirtem, fein zertheiltem metallischem Kupfer beschickt. Ist die Verbindung mit der Pumpe hergestellt, so ist zunächst die Dichtigkeit des ganzen Apparates zu prüfen. Zu diesem Zweck setzt man die Pumpe einige Minuten in Thätigkeit und lässt sie sodann einige Zeit stehen, um sich zu überzeugen, ob der Stand der Quecksilbersäule in der Röhre unverändert bleibt. Ist die Verbrennungsröhre sodann vollständig ausgepumpt, wozu 5—10 Minuten erforderlich sind, so erhitzt man die kohlensaure Magnesia vorsichtig, bis der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt, und das Gleichgewicht des Druckes innen und aussen wieder hergestellt ist. Die Verbrennung wird dann in bekannter Weise ausgeführt. Ist dieselbe beendigt, so wird die Pumpe wieder in Gang gesetzt, bis ein vollständiges Vacuum erzielt ist. Der Recipient, welchen Gibbs zur Sammlung der Gase benutzt, ist der von Simpson; er wird mit Quecksilber gefüllt. Ist die Operation beendigt, so lässt man die Kohlensäure durch etwa 50 CC. Kalilauge von 1,2 spec. Gew. absorbiren und führt darauf den Stickstoff in ein Eudiometer über, worin derselbe über Quecksilber in bekannter Weise gemessen wird.

Die von Gibbs mitgetheilten Analysen zeigen vorzügliche Resultate, so wurden im Asparagin anstatt 18,66 % N, 18,69 % gefunden, und im Allantoin genau die berechnete Menge von 35,4 %.

Es unterliegt nach Gibbs keinem Zweifel, dass weitere Verbesserungen dieser Methode es möglich machen werden, durch eine einzige Analyse C, H und N mit grosser Genauigkeit zu bestimmen.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber eine wesentliche Verbesserung in der Methode der fractionirten Destillation. Das Princip der sog. Dephlegmationen besteht bekanntlich darin, dass der aus der siedenden Flüssigkeit aufsteigende Dampf örtlich zu einer theilweisen Verdichtung veranlasst wird, während die aus der siedenden Flüssigkeit nachfolgenden Dämpfe gezwungen sind,

durch diese bereits verdichtete Flüssigkeit hindurch zu gehen und so gewissermassen gewaschen werden. Es ist E. Linnemann *) gelungen, auch die bei wissenschaftlichen Arbeiten ausschliesslich in Anwendung kommenden gläsernen Destillationsaufsätze durch Einschiebung mehrerer fingerhutartiger Näpfchen von Platindrahtnetz in Dephlegmatoren zu verwandeln. Der Versuch lehrt, dass die Condensation der Dämpfe in einem solchen Apparate eine viel bedeutendere ist. Nicht nur in jeder Masche des Metallnetzes verdichtet sich ein Flüssigkeitshäutchen, sondern in grösserer Menge Flüssigkeit in jedem Näpfchen, und noch bedeutendere Mengen verdichteter Flüssigkeit sammeln sich in den kugelförmig erweiterten Räumen des Glasaufsatzes an, welche Kugeln man zweckmässig nach je zwei bis drei Näpfchen anbringt. Durch diese verdichtete Flüssigkeit muss aber der von unten aus der siedenden Flüssigkeit aufsteigende Dampf dringen, soll er später aus der oben seitlich befindlichen Dampfabflussröhre des Aufsatzes, behufs Verdichtung im Kühler, entweichen. — Alle Verhältnisse bei diesem Apparat sind so gewählt, dass sich in den Näpfchen und Kugeln des Aufsatzes während des Siedens mehr Flüssigkeit verdichtet, als durch die Maschen des Metallnetzes ins Siedegefäss zurückfliessen kann. Eine zeitweise Unterbrechung des Siedens durch momentane Wegnahme der Flamme ist daher während der Destillation häufig erforderlich. Rascher noch wird das Zurückfliessen der in den Näpfchen und Kugeln angesammelten, die höher siedenden Antheile enthaltenden Flüssigkeiten bewirkt, wenn man gleichzeitig mit Wegnahme der Flamme den die Dämpfe enthaltenden Theil des Siedgefässes durch Anblasen abkühlt. Durch das fortwährende Zurückschaffen der leichter verdichtbaren Antheile, durch das fortwährende Waschen der frischen Dämpfe mit bereits verdichteter Flüssigkeit werden alle Vortheile der Dephlegmatoren erreicht und die Wirkung des Apparates ist in gewissen Fällen überraschend gegen die Leistungen der älteren Apparate.

Der Werth des Platindrahtnetzaufsatzes ist ein zweifacher. Erstens ermöglicht er die Reinigung organischer Flüssigkeiten durch «fractionirte Destillation» in einer Vollkommenheit, wie sie bisher nicht erreicht werden konnte. Zweitens gibt er den Siedepunktbestimmungen hierdurch und dadurch, dass er alle «Ueberhitzungserscheinungen» vollständig beseitigt, einen Genauigkeitswerth, welcher denselben bis jetzt fehlte. Einige

*) Annal. d. Chem. Pharm. Bd. 160, p. 195.

wenige Versuche überzeugen, dass die zwischen der unregelmässig siedenden Flüssigkeit und der Thermometerkugel liegenden Metallmassen durch ihre kühlende und verdichtende Wirkung jedes ruckweise Steigen des Quecksilberfadens verhindern und alle Erscheinungen der sog. Ueberhitzung der Dämpfe paralysiren.

Eine hinreichend fortgesetzte Reinigung durch Fractioniren, wobei die einzelnen Fractionen dem Gewichte nach bestimmt werden, um so die Hauptfraction zu finden und wobei diese nur dann als rein angenommen wird, wenn sie auch bei wiederholter Destillation nur so viel an Gewicht verliert, als der durchschnittliche Destillationsverlust ausmacht, im Vereine mit der oben erwähnten Thatsache, reduciren die Unsicherheit in der Bestimmung des Siedepunktes erfahrungsgemäss durchschnittlich auf 0,09° C.

Bei solchen mit Hülfe des Platindrahtnetzaufsatzes als rein dargestellten Substanzen darf als Merkzeichen angenommen werden, dass wenn einmal nach vollständiger Erwärmung aller Theile des Apparates und der Thermometerkugel eine Constanz im oberen Niveau des Quecksilberfadens erreicht ist, das Thermometer sich über diese Grenze auch bis zum letzten Tropfen kaum merklich mehr erhebt, sondern sofort fällt, sobald die Menge der im Destillationsgefässe vorhandenen, dort natürlich bereits überhitzten Dämpfe nicht mehr ausreicht, um Flüssigkeit überdestilliren zu lassen. Der verdichtete Rückstand für sich unter möglichst gleichen Verhältnissen in kleineren Apparaten destillirt, geht dann immer fast vollständig auch bei der gleichen Temperatur über.

Linnemann hat drei Platindrahtnetzaufsätze im Gebrauch, deren Dimensionen durch Fig. 1, 2, 3 auf Taf. III. wiedergegeben werden und sich auf Millim. beziehen. Der oberste erweiterte Raum dient zur Aufnahme der Thermometerkugel. Das Platindrahtnetz, von der Firma G. Lenoir in Wien, ist aus etwa pferdehaardickem Draht geflochten und die Maschen circa 0,75 □mm gross. Die Näpfchen formt man sich leicht aus quadratischen Stückchen des Netzes durch Einpressen in eine aus Buxbaumholz gefertigte Form mittelst Stempel, wobei sie leicht die Form Fig. 4 bekommen und in ihrem Kaliber der Aufsatzröhre entsprechen. Der etwas aufgebogene obere Rand a bewirkt hinreichende Federung, um die Näpfchen durch blosses Einschieben in die Aufsatzröhren am Orte ihrer Bestimmung festzuhalten.

Aufsatz Nr. 1 mit 8 Näpfchen wurde bei Substanzen mit einem Siedepunkte bis 150° C.; Nr. 2 mit 6 Näpfchen am häufigsten, und

zwar bei Substanzen mit einem Siedepunkte bis zu 180° C. bei etwas kleineren Quantitäten und Nr. 3 mit 5 Näpfchen für Substanzen mit einem Siedepunkt bis zu 250° C. in Anwendung gebracht. Bei noch höher siedenden oder besonders dickflüssigen Substanzen bringt man an den Näpfchen bei b rechts und links je einen schmalen spaltförmigen Einschnitt an, um das Zurückfliessen der verdichteten Flüssigkeit zu erleichtern.

Das Reinigen dieser Apparate geschieht rasch und leicht ohne Entfernung der Platinnäpfchen durch Auswaschen mit Alkohol, mit Aether, durch hinreichendes Erhitzen des Apparates und Ausblasen desselben mit dem Gebläse bis zum vollständigen Trocknen. Diese Operation muss ziemlich häufig ausgeführt werden, z. B. wenn eine niedrigere Fraction nach einer höheren fractionirt werden soll und in den Maschen noch von der hochsiedenden Fraction vorhanden ist.

Zu allen Siedepunktsbestimmungen benutzte Linnemann genau controlirte und corrigirte Thermometer von Geissler. Alle Temperaturablesungen wurden mittelst Fernrohr aus einer Entfernung von 6—10 Fuss vorgenommen und da die Entfernung der Theilstriche bei seinem Thermometer 1,2^{mm} betrug, man ferner auch bei nur geringer Uebung leicht mit Sicherheit $^1/_4$ Theilstrich durch Schätzung richtig ablesen konnte, so war somit ein directer Ablesungsfehler nicht höher als 0,12° C. zu schätzen.

Als Siedegefässe dienten stets Glaskolben mit nicht zu kurzem Halse. Kolben und Aufsatz waren bei Siedepunktsbestimmungen stets mit Kork verbunden. In der siedenden Flüssigkeit befanden sich stets eine reichliche Menge Schnitzel des Platindrahtnetzes, wodurch ein sehr gleichmässiges Sieden bewirkt wird. Die Siedegefässe waren vor dem Gebrauche mit Alkohol ausgewaschen und dann stark erhitzt mit Luft trocken geblasen. Die Angabe «Thermometer im Dampf» bezieht sich nicht auf die Stelle, an welcher das Thermometer durch den Kork ging, welcher es im Destillationsaufsatz befestigte, sondern auf die Stelle, bis zu welcher der Beobachtung nach die Dämpfe am Thermometer auch wirklich emporsteigen, was man leicht an der sich dort verdichtenden und herunterfliessenden Flüssigkeit richtig erkennen kann. Die Correctur für den ausserhalb des Dampfes stehenden Theil des Quecksilberfadens wurde nach der in Limpricht's org. Chemie 1860 abgedruckten Reductionstabelle von Kopp berechnet. Die Reduction des so erhaltenen corrigirten Siedepunktes auf den Normaldruck von 760^{mm} wurde mit

wenigen Ausnahmen, wo nähere Ermittelungen vorliegen, mit 0,1° C. für je 2,7^{mm} berechnet.

Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Körper. J. Löwe *) beschreibt eine interessante neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Körper. Die Methode basirt auf der Thatsache, dass ein electrischer Strom eines schwach wirkenden Elementes bei geschlossener Kette einen in den Kreis eingeschalteten kleinen electromagnetischen Weckerapparat in Thätigkeit versetzt. Wird aber bei geschlossener Kette ein Platindraht, mit einer den electrischen Strom nicht leitenden Substanz überzogen, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, in den Kreis des Stromes eingeschaltet, so ist letztere unterbrochen und erst in dem Augenblick, wo der Ueberzug abschmilzt, findet der Strom wieder seinen Weg zum Wecker und das Lärmsignal kündet den Punkt an, bei welchem die herrschende Temperatur des Quecksilberbades als Schmelzpunkt der Substanz zu notiren ist. Den zu diesen Bestimmungen dienenden Apparat zeigt Fig. 7 auf Taf. III. Ein viereckiger Kasten von Gusseisen A, 17 C^{m} lang, 11 C^{m} breit und 7,5 C^{m} hoch dient als Oel- oder Wasserbad, je nachdem bei Temperaturen über oder unter 100° C. operirt werden soll. Der Kasten ist verschlossen durch einen dicht aufgeschraubten gusseisernen Deckel, in dessen Mitte sich eine kreisförmige, am Boden geschlossene Höhlung befindet, deren Durchmesser 2,5 C^{m} und deren Tiefe 4,5 C^{m} ist. Diese Vertiefung dient als Quecksilberbad. Die Seite dieses Deckels hat ausserdem eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Dämpfe. In dem Quecksilberbade schwebt ein genaues Thermometer, a, und um dasselbe vor Abkühlung zu schützen, ist es in eine an beiden Enden offene Glasröhre eingeschoben, welche ebenfalls unter dem Spiegel des Quecksilbers mündet. Ausserdem taucht in das Quecksilber ein mässig dicker, zugespitzter Platindraht b, dessen äusseres Ende zu einer Oese umgebogen ist. Um diesen bequem in das Quecksilber lothrecht einschieben und mittelst eines Stativs halten zu können, ist er in der Mitte von einer Glasröhre umgeben. Die Oese dieses Platindrahtes wird mit dem Zinkpol der Batterie verbunden. Ein zweiter schwächerer Platindraht c ist ebenfalls in das Quecksilber eingetaucht und durch einen Kupferdraht mit dem Wecker verbunden. Der andere Pol des Elementes steht direct durch Kupferdraht mit dem Wecker in Verbindung. Ist so die Kette geschlossen, so spielt der Wecker und

*) Dingler's polytech. Journ. Bd. 201, p. 250.

man kennt daran die richtige Aufstellung des Apparates. Man glüht darauf den dicken Platindraht frisch aus, kühlt ihn unter Quecksilber ab und taucht ihn 2 bis 3 Mal schnell in die geschmolzene Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll. Es bedarf nur eines dünnen, jedoch gleichförmigen, wenige Millimeter hohen Ueberzugs, der nicht stärker zu sein braucht als um beim Einsenken in das Quecksilber eben den metallischen Contact zwischen beiden aufzuheben. Taucht man nun den so überzogenen Draht einige Millimeter unter die Oberfläche des Quecksilbers mit der Vorsicht, dass noch eine belegte Stelle aus dem Quecksilber hervorragt und schliesst darauf die Kette, so ist der Strom, wie bei geöffneter Kette durch die nicht leitende, an dem Platindraht befindliche Substanz unterbrochen und es ertönt kein Signal. Wird nun bei gelungener Operation das Bad mit der Bunsen'schen Lampe erhitzt, so schmilzt die Bedeckung des Drahtes bei einer ganz bestimmten Temperatur ab, der Strom ist nun nicht mehr unterbrochen und bekundet seine freie Circulation durch das ertönende Lärmsignal. Dieses ist der wirkliche Schmelzpunkt der Substanz, dessen Höhe am Thermometer mittelst Fernrohrs abgelesen wird.

Durch die beschriebene Methode erfährt man allerdings den genauen Schmelzpunkt der Substanz, allein der Erstarrungspunkt derselben ist durch sie begreiflich nicht gegeben, da die geschmolzenen Tropfen beim Aufsteigen leicht von der Oberfläche des Quecksilbers abfliessen. Der beschriebene Apparat dient jedoch auch zu diesem Zwecke, sobald man Batterie und Weckerapparat ausschaltet, und lässt den Zweck mit der kleinsten Menge Substanz erreichen. Man operirt dann nur auf dem Quecksilberspiegel, der durch die regelmässige Wärmeleitung schon genaue Bestimmungen ermöglicht. Zu diesem Zwecke legt man auf die convexe Oberfläche der kleinen Wanne einen Splitter der Substanz, stellt über die kreisförmige Oeffnung der Wanne den abgesprengten Hals einer Kochflasche und senkt dann das Thermometer mit seiner Umhüllung ebenfalls wieder schwebend in das Quecksilber. Das Bad wird darauf erwärmt und man beobachtet mit blossem oder bewaffnetem Auge genau den Moment der eintretenden Schmelzung, bei welchem der Stand des Thermometers als Schmelzpunkt zu notiren ist. Wird darauf die Lampe vorsichtig entfernt, und tritt langsame Abkühlung ein, so lässt sich auch der Punkt ermitteln, bei welchem der auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmende wasserhelle Tropfen erstarrt und wieder undurchsichtig wird.

Die vom Verfasser mitgetheilten Resultate zeigen absolute Uebereinstimmung.

Methode der Luftanalyse bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen. H. Karsten macht wiederholt darauf aufmerksam, dass stickstofffreie organische Verbindungen, z. B. Zucker, Amylum, Kautschuk, Fette etc. etc. in vollkommen reinem Zustande und bei Abschluss der Feuchtigkeit durch Sonnenlicht stets oxydirt werden und dabei Kohlensäure abgeben, was bei feinen Gasanalysen nicht ausser Acht zu lassen ist. Directe Versuche, von Klausen ausgeführt, ergaben, dass ein 8 Meter langer, vulkanisirter Kautschukschlauch von 0,005 Meter Lumendurchmesser 6 Milligrm. $ЄO_2$ abgab, wenn bei 0^0 Wärme während 10 Tagen 20 Liter feuchte Luft hindurchgeleitet wurden, während der folgenden 10 Tage wurden unter ähnlichen Verhältnissen nur 5 Milligrm. $ЄO_2$ gebildet. Dass die Kohlensäurebildung mit steigender Wärme zunimmt, hat Karsten schon früher gezeigt. Karsten*) wendet daher zu seinen pflanzenphysiologischen Untersuchungen den auf Taf. III. Fig. 6 in $^1/_4$ seiner Grösse abgebildeten Apparat an, bei welchem alle organische Substanzen als Verschlussmittel vermieden sind.

Die spindelförmige, während der Operation unter 45^0 aufwärtsgerichtete Erweiterung s des gebogenen Glasrohres fasst etwa 20 CC. Flüssigkeit; diese wird zur Hälfte durch den unter spitzem Winkel eingebogenen Schenkel (Z) aus dem lang zugespitzten Ende der Bürette, zur Bestimmung der Kohlensäure mit genau gemessener Barytlösung gefüllt, welche Flüssigkeitsmenge ebenfalls von den 3 unteren kugeligen Erweiterungen des parallelen Schenkels aufgenommen wird, so dass, wenn der bei x befindliche Aspirator die Luft des Apparates aussaugt, die grössere 4te kugelförmige Erweiterung den durch die Luft verdrängten Flüssigkeitsantheil aufnimmt, ohne dass ein Uebersteigen in das Abflussrohr y eintreten kann. Das zweite diesem Kugelapparate nähere Ende y des Rohres ist unter spitzem Winkel so gebogen, dass es während der Operation senkrecht aufrecht steht, so dass das andere, etwas weitere, abwärts gebogene Ende Z eines andern ähnlichen Apparates über dasselbe geschoben und beide gemeinschaftlich unter die möglichst staubfreie, trockne Oberfläche von Quecksilber getaucht werden können. Bei dieser Einrichtung können, falls es die Operation erfordert, mehrere dergleichen Apparate ebenso leicht luftdicht vereinigt als wieder auseinander genommen und durch neue ergänzt werden.

*) Vierteljahrschrift f. prakt. Pharm. Bd. 20, p. 423.

Wenn die Luftblasen in nicht zu rascher Folge durch die Barytlösung gehen (1 Blase in 1 Secunde), so wird aller Baryt aus der Lösung gefällt, bevor CO_2 entweicht. Das Zusammenstellen zweier Apparate ist daher nur bei Versuchen nöthig, bei denen sich voraussichtlich eine grössere Menge CO_2 entwickelt als dem Volum und der Concentration der angewendeten Barytlösung entspricht. — Bei solchen pflanzenphysiologischen Versuchen, bei denen die Luft in natürlichen Mengenverhältnissen der sie zusammensetzenden Gase angewendet und zugleich die Pflanze in feuchter Luft vegetiren soll, ist es angezeigt, die bei a eintretende Luft durch einige Tropfen reinen Wassers zu waschen. Die Pflanze selbst kann in einem unten zugeschmolzenen Trichterchen in Wasser oder Nährstofflösung vegetiren; das dieses Trichterchen aufnehmende Gefäss ist sowohl selbst möglichst klein zu wählen, damit die darin enthaltene Luft möglichst bald gewechselt werde, als auch mit einer am Grunde fast gleich weiten, nur um die Dicke der Leitungsröhren weiteren Glocke zu bedecken, so dass das im Zwischenraume abgesperrte Quecksilber eine möglichst geringe Oberfläche besitzt. Das Quecksilber ist mit etwas Schwefelpulver oder einer sehr geringen Wasserschicht bedeckt, um die Verdunstung des Quecksilbers zu verhüten, da Quecksilberdämpfe der Lebensthätigkeit der Pflanze schädlich sein können. — Durch die Verdunstung dieses Wassers wird die Luft in dem Apparate so weit mit Dämpfen gesättigt, dass eine Verminderung des Volums der vorgelegten Barytlösung durch Verdunstung nicht eintritt. Ist jedoch die Glocke, welche die Pflanze enthält, hoch und im Verhältniss zu der Oberfläche derselben gross, so wird die Luft, in der sie vegetirt, nicht vollständig gesättigt werden und es ist dann, vorzüglich bei höherer Sonnenwärme, angezeigt, in dem Ableitungsrohr bei b die aus dem Pflanzenbehälter kommende Luft, durch einige in einer Erweiterung desselben befindliche Tropfen Wasser zu waschen. Alle diese Wassermengen, so gering sie auch sein mögen, machen das Resultat insofern etwas ungenau, als durch dieselben etwas CO_2 im Apparate zurückgehalten wird. Dieser Fehler kann dadurch verringert werden, dass man statt reinen Wassers kohlensäurehaltiges oder eine Lösung von Glaubersalz nimmt.

Das Aufnahmeende des Ableitungsrohrs b der ausgeathmeten Luft muss der Pflanze möglichst genähert, möglichst unterhalb derselben angebracht werden, während das Zuleitungsrohr a oberhalb der Pflanze mündet, so dass auf diese Weise ein vollständiger Luftwechsel in der Umgebung der Pflanze stattfindet. Jedenfalls muss die untere Mündung der

Röhren über die absperrende Wasserschicht so weit emporragen, dass bei einem durch das Quecksilberkügelchen in a etwa veranlassten Steigen der Sperrflüssigkeit diese nicht dieselbe erreicht. Um ein Zurückdiffundiren der CO_2 von der Pflanze nach Aussen durch das Zuleitungsrohr a zu verhindern, gibt man auch einen Tropfen Quecksilber in die Erweiterung desselben. Ebenso ist es zweckmässig, den Apparat bei x durch einen Tropfen Quecksilber gegen den Aspirator abzusperren.

Um die in dem Apparate II. enthaltene Barytlösung nach dem Hindurchleiten von kohlensäurehaltiger Luft durch Titriren zu untersuchen, lässt man die Flüssigkeit aus den Kugeln in die spindelförmige Erweiterung zurück- und von dieser durch allmähliches Drehen des Apparates aus dem erweiterten Ende Z auf ein trocknes Filtrum fliessen. Die durchlaufende Flüssigkeit wird in einem passenden trocknen kalibrirten Glasrohre aufgefangen. Will man den etwa durch das Ablesen entstehenden Fehler vermeiden, so wägt man die Flüssigkeit und berechnet, nach Bestimmung des Barytgehaltes durch Titriren, deren Volum. Soll die die Pflanze umgebende Luft ausser auf CO_2 auch auf den Gehalt an Sauerstoff etc. geprüft werden, so kann diese Luft entweder aus dem die Pflanze enthaltenden Gefässe I oder V direct entnommen werden oder aus dem mit Barytlösung gefüllten Rohre II, indem das zweckentsprechend erweiterte Zuführungsende Z in das Quecksilber der dann um so viel tiefer zu wählenden Wanne hinabgedrückt wird, während über dem zweiten aufwärtsgerichteten Schenkel y ein Eudiometer die abfliessende Luft aufnimmt.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann, H. Fresenius und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann und H. Fresenius.

Ueber die Analyse der Oberharzer Bleie. W. Hampe*) veröffentlicht die im Clausthaler Laboratorium seit einigen Jahren ange-

*) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem Preuss. Staate. Bd. XVIII. S. 195 ff.

wandte, von der von R. Fresenius*) beschriebenen und in den meisten anderen Laboratorien befolgten in einigen Punkten abweichende Methode für die Analyse von Bleisorten.

Von den raffinirten Bleien werden 400 Grm. zur Analyse benutzt. Das sorgfältig gereinigte Metall wird auf einem polirten Stahlambos mit einem polirten Stahlhammer zu dünnen Platten ausgeschlagen, und letztere mittels einer Scheere in kleine Stäbchen zerschnitten. Je 200 Grm. werden in einem grossen, bequem 2 Liter fassenden Becherglase mit $^1/_2$ Liter Wasser und $^1/_2$ Liter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossen und auf dem Sandbade erwärmt, wobei das Glas mit einer Glasschale bedeckt ist. Nach 2 bis 3 Stunden ist alles Blei zu einer völlig klaren Flüssigkeit gelöst; die kleinen Antimonmengen bleiben nicht als antimonsaures Bleioxyd zurück. Gegen das Ende des Auflösungsprocesses erscheinen die Bleistückchen, wie das auch Becker schon früher beobachtet hat, mit einem rothbraunen, sammetartigen Ueberzuge von schwammförmigem Kupfer bedeckt, welches Metall sich schwieriger auflöst als das Blei.

Zur Abscheidung des Bleies fügt man zu der heissen, klaren Flüssigkeit jedes Becherglases etwa 70 CC. concentrirte, reine Schwefelsäure, die man vorher mit etwas Wasser verdünnt hatte. Der heiss gefällte Niederschlag setzt sich sehr rasch zu Boden. Man lässt erkalten, giesst die klare Flüssigkeit so weit wie möglich von dem Niederschlage ab in eine Porcellanschale und stellt diese zum Abdampfen der Lösung auf ein Wasserbad. Das Becherglas füllt man mit Wasser an, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, rührt gut auf, lässt wieder absitzen, was nach 5 bis 10 Minuten geschehen ist, giesst die klare Flüssigkeit in einen 7 bis 8 Liter fassenden Kolben und wiederholt das Decantiren mit schwefelsäurehaltigem Wasser 8 bis 10 mal, wonach in dem restirenden Niederschlage nur noch $\frac{1}{100000}$ bis $\frac{1}{200000}$ der ersten Lösung enthalten sein kann. Verwendet man 400 Grm., hat man also 2 Bechergläser mit Lösung und Niederschlag, so bringt man, nachdem aus beiden die erste Lösung in die Porcellanschale abgegossen ist, die Niederschläge zusammen und decantirt aus einem Glase. Diese Decantation ist in 2, höchstens in 3 Stunden beendigt und liefert zwei Kolben der genannten

*) Diese Zeitschrift 8. 148.

Grösse zu $^3/_4$ gefüllt, d. h. im Ganzen 8 bis 10 Liter Flüssigkeit. — Erheblich weniger Flüssigkeit erhält man bei Anwendung einer Bunsen-schen Filtrirpumpe in Verbindung mit einem Trichter, dessen Platin-Conus mit einem ganz kleinen Filter versehen ist. Der trocken gesaugte Niederschlag erfordert dann nur eine 2 bis 3 malige Decantation.

Der Inhalt der Kolben wird durch Einkochen concentrirt, der übrigen Flüssigkeit in der Porcellanschale zugefügt und mit derselben zuerst auf dem Wasserbade bis zur obigen Beschaffenheit und dann unter einem gut ziehenden Rauchfange auf dem Luftbade oder über freier Flamme bis zur Entfernung des grössten Theils der Schwefelsäure abgedampft. Die Ausführung der bislang beschriebenen Operationen nimmt 2 bis $2^1/_2$ Tage in Anspruch.

Verf. führt hierbei noch an, dass das von Fresenius (s. o.) beobachtete Verfahren, die Lösung von 200 Grm. Blei, nach Zusatz von $^1/_2$ Liter Wasser in einen Zwei-Liter-Kolben zu bringen, mit 62 CC. Schwefelsäure zu versetzen, bis zur Marke aufzufüllen, umzuschütteln absitzen zu lassen und davon 1750 CC. abzuziehen, wie er sich durch mehrfache vergleichende Versuche überzeugt habe, ebenso genaue Resultate liefere, wie das von ihm beschriebene.

Verf. vermischt nun die in der Porcellanschale rückständige Masse nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser, wobei sich noch etwas schwefelsaures Bleioxyd abscheidet, kocht die stark saure Flüssigkeit einige Zeit, damit nicht ein basisches Wismuthsalz bei dem schwefelsauren Bleioxyd bleibe, setzt einen Tropfen Salzsäure zu, um das Silber auszufällen, filtrirt und wäscht mit verdünnter Schwefelsäure aus.

Der Niederschlag, welcher eine kleine Menge antimonsaures Bleioxyd beigemengt enthält, wird mit Schwefelkaliumlösung gekocht und wieder abfiltrirt. Die das Sulfosalz des Antimons enthaltende Lösung möge mit A bezeichnet werden.

Die vom schwefelsauren Bleioxyd und Chlorsilber abfiltrirte Lösung wird nun mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der entstandene Niederschlag wird auf einem möglichst kleinen Filtrum gesammelt, mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser ausgewaschen, einigemal mit kochender, concentrirter Schwefelkaliumlösung, sowie 1 bis 2mal mit Wasser ausgezogen, abfiltrirt und die Lösung mit viel Wasser verdünnt und gekocht, um die kleineren Mengen Schwefelkupfer, die etwa gelöst sind, wieder abzuscheiden. Hierauf filtrirt man wieder durch dasselbe Filter, welches zu der letzten Filtration gedient hatte, und trocknet den

mit schwefelkaliumhaltigem Wasser, später mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlag. Die in dem Filtrate enthaltenen Sulfosalze von Antimon und Arsen wollen wir mit B bezeichnen.

Den getrockneten, die Schwefelverbindungen von Kupfer, Wismuth und Cadmium enthaltenden, Rückstand reibt der Verf. in eine kleine Porcellanschale möglichst vollständig vom Filter ab, legt letzteres wieder in den Trichter und zieht es mit kochender, mässig concentrirter Salpetersäure aus, welche er in die untergesetzte Porcellanschale fliessen lässt. Wird das Filter beim Behandeln mit Salpetersäure nicht vollständig weiss, so äschert er dasselbe ein und bringt die Asche ebenfalls in die Porcellanschale. Sodann fügt er einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu und dampft über der Lampe ein, bis reichlich Schwefelsäuredämpfe entweichen. Darauf lässt er erkalten, verdünnt vorsichtig mit Wasser, kocht auf und verwendet alle Sorgfalt darauf, dass sich kein basisches Wismuthsalz abscheidet. Nun fügt er einen Tropfen äusserst verdünnter Salzsäure zu, um noch spurenweis beigemengtes Silber zu fällen und filtrirt. Nur selten findet sich auf dem Filter ein kaum sichtbarer Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd.

Zur Trennung der Metalle Wismuth, Cadmium und Kupfer verfährt der Verf. dann weiter ganz wie Fresenius. — (Im Falle Cadmium vorhanden: Fällen von Wismuthoxyd aus der neutralisirten, mit Cyankalium im Ueberschuss versetzten Lösung in gelinder Wärme, dann des Cadmiums durch Schwefelkalium und zuletzt des Kupfers aus der durch Abdampfen mit Salpeter- und Schwefelsäure von Blausäure befreiten Lösung mit Schwefelwasserstoff, — im Falle Cadmium fehlt durch Anwendung von kohlensaurem Ammon in bekannter Weise.)

Der Verf. bemerkt hierzu, dass beim schliesslichen Auswägen des Wismuthoxyds und des Cadmiumoxyds — zunächst als kohlensaures Salz aus der salpetersauren Lösung des Schwefelmetalls durch kohlensaures Ammon in der Siedhitze erhalten — das übliche Befeuchten des einzuäschernden Filtrums mit salpetersaurem Ammon nicht vor durch Reduction und Verflüchtigung verursachten Verlusten schütze. Er löst deshalb die Niederschläge auf dem Filter in heisser, mässig concentrirter Salpetersäure, wäscht mit derselben tropfenweis aus, verdampft die in einem gewogenen Porcellantiegel aufgefangene Lösung im Wasserbade und glüht das zurückgebliebene salpetersaure Salz.

Zur Bestimmung des Antimons und des Arsens werden die oben mit A und B bezeichneten, die Sulfosalze beider Elemente

enthaltenden Lösungen vereinigt und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Abdampfen des Schwefelwasserstoffs filtrirt man den Niederschlag durch ein kleines Filter ab und wäscht mit Wasser aus, dem salpetersaures Ammon und einige Tropfen Salpetersäure zugemischt sind, weil das Schwefelantimon beim Auswaschen mit reinem Wasser leicht trübe durchs Filter geht. Darauf löst man den Niederschlag, wenn er wenig freien Schwefel enthält, direct, andernfalls nach dem Trocknen und Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, auf dem Filter in frisch bereitetem, starkem Schwefelammonium, mit welchem man auch auswäscht. Die Lösung wird in einem kleinen Becherglase aufgefangen, im Wasserbade eingedunstet, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in mässiger Wärme behandelt, mit Weinsäure versetzt und filtrirt, falls sich Schwefel abgeschieden haben sollte, was aber meistens nicht der Fall ist. Die Lösung, resp. das durch Eindampfen concentrirte Filtrat, übersättigt man mit Ammon, fügt ein wenig Magnesiamixtur hinzu, sammelt die niedergeschlagene arsensaure Ammon — Magnesia auf einem bei 110 ^{0} getrockneten, gewogenen Filter, wäscht mit ammonhaltigem Wasser aus und trocknet wieder bei 110 ^{0}, bis ein constantes Gewicht erreicht ist. Das Filtrat verdünnt man stark, säuert es mit Salzsäure an und fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff. Bezüglich der von Fresenius bei der Bestimmung so kleiner Antimonmengen befolgten Methode, Sammeln des Schwefelantimons in einer mit Asbestfilter versehenen und gewogenen Glasröhre, Trocknen desselben, Erhitzen im Kohlensäurestrome zur Austreibung von Wasser und beigemengtem Schwefel und Wägen, erkennt der Verf. an, dass dieselbe bei sorgfältiger Ausführung weit schärfere Resultate gibt als das Bunsen'sche Verfahren der Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd, wenn man bei letzterem das Filter neben dem Schwefelantimon durch rauchende Salpetersäure oder Quecksilberoxyd zerstören muss. Indessen bemerkt er, dass es einmal sehr schwer sei, beim Filtriren ein Wegführen einzelner Asbestfäserchen durch die ablaufende Flüssigkeit zu verhindern, und zweitens dass beim Auswaschen des Schwefelantimons mit reinem Wasser die Flüssigkeit leicht trübe durchlaufe.

Der Verfasser glaubt dagegen durch eine kleine Modification des Bunsen'schen Verfahrens eine absolute Schärfe der Antimonbestimmung erreicht zu haben. Er sammelt nämlich das Schwefelantimon auf einem möglichst kleinen Filter, wäscht mit Wasser, welchem etwas salpetersaures Ammon und einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden sind,

vollständig aus, stellt dann unter den Trichter einen gewogenen Porcellantiegel und löst das Schwefelantimon in warmem, frisch bereitetem Schwefelammonium. Die Lösung erfolgt sehr schnell und auch zum Auswaschen genügt ein kleines Flüssigkeitsquantum. Den Tiegel erhitzt er auf einem Bade mit mässig erwärmtem Wasser, welches erst dann, wenn das meiste Schwefelammonium verdampft ist, zum Sieden gebracht wird. In dem Tiegel bleibt Schwefelantimon, das von jeder organischen Substanz frei ist, und nun auf die gewöhnliche Weise durch rauchende Salpetersäure oxydirt und schliesslich als antimonsaures Antimonoxyd gewogen wird. Der Verf. ist der Ansicht, dass dieses Verfahren auch für die Bestimmung grösserer Antimonmengen viel bequemer und genauer sei als das Sammeln auf einem gewogenen Filter, Trocknen und Abwägen eines bestimmten Theiles des Niederschlages zur Ueberführung in reines Dreifach-Schwefelantimon oder in antimonsaures Antimonoxyd. Recht wohl kann man das Schwefelantimon erst trocknen und mit Schwefelkohlenstoff ausziehen; es löst sich in diesem trockenen Zustande fast noch leichter in frischem Schwefelammonium als im feuchten. In diesem Falle bringt man von dem Niederschlage soviel wie möglich direct in den Tiegel und löst nur diejenigen Theile, welche sich nicht von dem Filter entfernen lassen, in Schwefelammonium. Bei grösseren Mengen von antimonsaurem Antimonoxyd reicht die Hitze einer Berzelius'schen Lampe nicht aus, um dieselben von constantem Gewicht zu erhalten. Verf. erhitzte den Tiegel 5 bis 10 Minuten lang in der Muffel eines Probirofens.

Das Filtrat vom ersten Schwefelwasserstoffniederschlage, welches Eisen, Zink etc. enthält, prüft der Verf., nachdem es in passender Weise eingedampft worden ist, nochmals mit Schwefelwasserstoff auf Kupfer, macht alsdann die Flüssigkeit mit Ammon alkalisch, setzt etwas Schwefelammonium hinzu und lässt 24 Stunden in mässiger Wärme stehen. Ist Nickel vorhanden, so kocht er bis die Flüssigkeit nicht mehr braun erscheint, aber noch alkalisch ist, filtrirt erst dann und befolgt für die weitere Trennung das auch von Fresenius benutzte Verfahren, nämlich: Scheidung des Schwefeleisens und Schwefelzinks von Schwefelnickel und Schwefelkobalt durch Ausziehen mit verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure *), Verbrennen des Filters in einer

*) Da ausgeschiedener Schwefel leicht Schwefeleisen einhüllt und vor der Einwirkung der Salzsäure schützt, so zieht der Verf. den Niederschlag vor dieser Behandlung einige Male mit Alkohol zur Verdrängung des Wassers und dann mit Schwefelkohlenstoff aus.

Platinspirale, Lösen der Asche in einigen Tropfen Königswasser, Ausfällen des Kobalts durch salpetrigsaures Kali und des Nickels durch Kali. Prüfung des gewogenen Nikeloxyduls auf einen geringen Rückhalt an Eisen, eventuell Bestimmung desselben durch Titrirung mit Chamäleon, darf nicht versäumt werden. — Die Eisen- und Zinklösung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydirt, Eisenoxyd vom Zinkoxyd durch überschüssiges Ammon und mehrmals wiederholtes Lösen und Fällen getrennt, das Eisenoxyd schliesslich gewogen oder titrirt, das Zink aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzink im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen. Das Filtrat vom Schwefelzink ist auf Mangan zu prüfen.

Anstatt in dieser Weise Eisen und Zink zu trennen, verfährt der Verfasser auch wohl so, dass er die Schwefelverbindungen beider durch Rösten, Befeuchten mit Salpetersäure und starkes Glühen in Oxyde verwandelt, dieselben wägt, in starker Salzsäure löst, verdünnt, nach Zusatz von Schwefelsäure mit Zink behandelt und mit einer Chamäleonlösung titrirt, von welcher 1 CC. etwa 0,0005 Grm. Eisen entspricht. Das Zink ergibt sich dann aus der Differenz.

Die Bestimmung des Silbergehaltes der raffinirten Bleie kann, nach des Verf.'s Ansicht, mit Genauigkeit nur auf trocknem Wege durch Cupellation bewirkt werden. Nach dem von Fresenius befolgten Verfahren: Fällen des Silbers aus der auf etwa 1500 CC. verdünnten salpetersauren Lösung von 200 Grm. Blei durch Zusatz von 1 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., welche vorher mit etwa 50 CC. Wasser versetzt ist, und Abfiltriren des Niederschlages nach 2 bis 3 Tagen — konnte der Verf. in der Lösung der Oberharzer raffinirten Bleie, welche durchschnittlich 0,0005 pCt. Silber enthalten, bei wiederholten Versuchen niemals auch nur eine Trübung erhalten; diese kleinen Mengen Chlorsilber wurden eben durch die beträchtlichen Mengen des Bleisalzes ganz in Lösung gehalten. Versuche das Silber aus dem oben erwähnten Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyde und Chlorsilber zu extrahiren, gaben ebenfalls gegen die Probe auf trocknem Wege zu niedrige Resultate.

Bei der Analyse einer Bleisorte, welche der Verf. der Vergleichung halber sowohl nach der Methode von Fresenius, als auch nach der seinigen durchführte, ergaben sich als Mittel aus je 2 Versuchsreihen, bei denen jedesmal 200 Grm. Blei angewandt wurden, folgende Procente:

	nach Fresenius	nach Hampe.
Bi	0,006673	0,00556
Cu	0,00082	0,00120
Sb	0,01132	0,01226
Fe	0,00097	0,00092
Zn	0,00034	0,0013
Ag	—	0,0006
Pb	99,97982	99,97816

Für die Analysen von Werkblei schlägt der Verfasser ein Verfahren vor, welches von dem beschriebenen in einigen Punkten abweicht. Man löst 200 Grm. Werkblei, verdünnt die Lösung mit $^1/_2$ Liter Wasser und filtrirt nach 24 Stunden den beträchtlichen Rückstand von Antimonsäure und antimonsaurem Bleioxyd ab. Diesen Niederschlag schmelzt man, soweit man ihn nach dem Trocknen vom Filter abreiben kann, mit dem 3fachen Gewichte von Schwefel und kohlensaurem Natron im Porcellantiegel, löst die Schmelze in Wasser und filtrirt heiss durch das zuerst gebrauchte Filtrum. Die Lösung enthält alles Antimon als Sulfosalz. Der auf dem Filter bleibende Rückstand besteht aus Schwefelblei, Schwefelsilber und, wie wiederholte Versuche ergeben haben, Schwefelwismuth; er wird mit dem später zu erwähnenden Niederschlage von Schwefelkupfer und Schwefelwismuth vereinigt. Will man ihn gesondert auf Wismuth verarbeiten, so versetzt man ihn mit Salpetersäure und Schwefelsäure, dampft ein, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, löst den Rückstand in Wasser, setzt einen Tropfen Salzsäure zu, um Silber zu fällen, filtrirt, fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, zieht den Niederschlag auf dem Filter mit etwas Schwefelkalium aus, um Spuren von Schwefelantimon, die bisweilen noch beigemengt sind, zu entfernen, wäscht aus, löst das Schwefelwismuth in Salpetersäure und fällt mit kohlensaurem Ammon. Bei einem Wismuthgehalte von durchschnittlich 0,005 Procent, wie ihn die Oberharzer Werkbleie dermalen zu haben pflegen, enthält der in Salpetersäure unlösliche Rückstand von 200 Grm. Blei 2 bis 5 Mgrm. Wismuthoxyd.

Nachdem das Filtrat von antimonsaurem Bleioxyd etc. mit Schwefelsäure gefällt, decantirt und die Lösung bis zum Verdampfen der meisten überschüssigen Schwefelsäure concentrirt worden ist, wird dem Rückstande etwas Wasser und Salzsäure zugefügt, aufgekocht, erkalten gelassen, Alkohol zugefügt, nach 12 Stunden filtrirt und mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen. Man erhält auf diese Weise alles Arsen, Antimon,

Kupfer, Wismuth uud Cadmium neben kleinen Mengen von Blei in Lösung. Benutzt man statt dieses Verfahrens das oben für die Weichbleie angegebene, so bleibt in Folge der viel grösseren Antimonmenge leicht Wismuth im Rückstande, so dass man diesen nach dem Auskochen mit Schwefelkalium noch besonders hierauf untersuchen muss, was natürlich erheblich umständlicher ist. Wohl aber kann man bei den Weichbleien dieses Ausziehen des Eindampfungsrückstandes mit etwas Salzsäure und Alkohol anwenden; der Rückstand von schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorsilber ist antimonfrei.

Aus der alkoholhaltigen Lösung verdunstet man den Alkohol, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, schmelzt den getrockneten Niederschlag mit kohlensaurem Natron und Schwefel und zieht mit Wasser aus, wodurch die Trennung des Arsens und des Antimons, wenn sie in grösserer Menge vorkommen, vom Kupfer etc. weit leichter und bequemer gelingt als durch Kochen mit Schwefelkalium. In der Lösung der Sulfosalze bestimmt man das Arsen, wie bei der Analyse der raffinirten Bleie angegeben wurde. Das Filtrat von der arsensauren Ammonmagnesia vereinigt man mit der oben erwähnten Lösung von Schwefelnatrium — Schwefelantimon, verdünnt auf 1 Liter und ermittelt in 100 CC. den Antimongehalt nach dem für die Analyse der Weichbleie angegebenen Verfahren, welches Verfahren im Uebrigen in gleicher Weise für die Bestimmung von Kupfer, Wismuth, Eisen, Zink etc. und Silber zur Anwendung kommt. (Casselmann).

Eine neue Methode der Bestimmung der absorbirten Kalkerde in der Knochenkohle. H. Hager*) macht auf die Mängel aufmerksam, welche die gebräuchlichsten der bis jetzt für diesen Zweck bestimmten Methoden besitzen und bringt dann eine neue, sehr leicht ausführbare Methode in Vorschlag, welcher keine derartigen Mängel anhaften.

Das Verfahren von Schatten beruht auf der irrigen Annahme, dass verdünnte Essigsäure von ungef. 7,5 pCt. Säuregehalt nur den absorbirten Kalk löse; das Otto'sche Verfahren ist nicht viel besser, denn 50 Grm. gepulverte Knochenkohle sollen in einem messingenen Kessel mit 200 CC. Wasser übergossen, gekocht und während des Kochens mit Zehntel-Normalsalzsäure versetzt werden, bis saure Reaction eintritt. Wenn man hiernach zwei Versuche mit derselben Kohle anstellt, so sind die Resultate derselben sehr von einander abweichend, falls nicht der Zufall eine Aehnlichkeit herbeiführt. Nach Breidenstein wird die

*) Pharmac. Centralhalle 12, 169.

Kohle mit Essigsäure im Wasserbade erwärmt und zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure eingetrocknet. Dann wird die rückständige Masse mit Wasser behandelt, der Auszug zur Trockne eingedampft und die essigsaure Kalkerde gewogen. Da hierbei der kohlensaure Kalk der Knochenerde auch in Mitleidenschaft gezogen wird, so hat diese Methode wenig Anklang gefunden.

Bei der Bestimmung der Kalkerde, welche nach längerem Liegen der Kohle an der Luft in kohlensaures Salz übergegangen ist, mit einem der verschiedenen Kohlensäurewägungsapparate bleibt der kohlensaure Kalk der Knochenkohle ebenfalls nicht unberührt; andererseits enthält jede Knochenkohle absorbirte freie Kohlensäure, welche nur zum Theil durch eine andere Säure verdrängt wird; endlich sind die genannten Apparate für den Zweck etwas zu klein. Scheibler hat für den in Rede stehenden Zweck einen besondern Kohlensäurebestimmungsapparat construirt, welcher eine grosse Verbreitung gefunden hat. Die Kohlensäure wird darin nach dem Volumen gemessen. Die Kohle wird, um allen Kalk in kohlensaures Salz zu verwandeln, mit kohlensaurem Ammon befeuchtet, getrocknet, bis zur Verjagung des Ammons erhitzt und dann erst in dem Apparat mit Salzsäure zersetzt. Von der gefundenen Menge kohlensaurer Kalkerde werden 7 Proc. als normaler Gehalt der Knochenkohle abgezogen. Wenn nun auch diese Methode sehr befriedigende Resultate liefert, so ist doch zu erwägen, dass erstens, wie bereits erwähnt, die Knochenkohle, auch die kalkhaltige, Luft und Kohlensäure in gewisser Compression absorbirt, welcher Umstand nur durch eine für alle Fälle bestimmte Correctur der Berechnung resultatlos gemacht wird, — zweitens, dass die kohlensaure Kalkerde der Knochenkohle durch Salzsäure ohne Anwendung von Wärme zersetzt und daher ein unbestimmter kleiner Theil Kohlensäure von der Kohle zurückgehalten wird. Wenn die Differenzen aus diesen Umständen sich auch grösstentheils gegenseitig wieder ausgleichen, so ist drittens der angenommene normale Gehalt an kohlensaurem Kalk von 7 Proc. wohl der niedrigste, der vorkommt, da er häufig 9 bis 10 Proc. beträgt. Endlich ist der Apparat nicht billig (12 Thlr.) und nur für denjenigen von Werth, welcher recht oft diese Bestimmung zu machen hat.

Die Methode des Verf.'s bringt nur den Gehalt an absorbirtem Kalk oder kohlensaurem Kalk zur Erkennung und lässt sich auch mit der noch feuchten Kohle, wie sie zur Wiederbelebung zur Disposition

steht, vornehmen. Den dazu nöthigen, einfachen Apparat kann jeder Chemiker zusammensetzen. Die Methode beruht auf folgenden Thatsachen:

a. Dass eine Salmiaklösung in der Siedhitze durch kohlensaure Kalkerde zersetzt wird, wobei das entstandene kohlensaure Ammon mit den Wasserdämpfen überdestillirt,

b. dass die Knochenkohle auch in der Siedhitze des Wassers ein ihrer Absorptionsfähigkeit entsprechendes Quantum kohlensaures Ammon zurückhält,

c. dass diese Menge nicht von der bereits absorbirten Kalkerde abhängig ist,

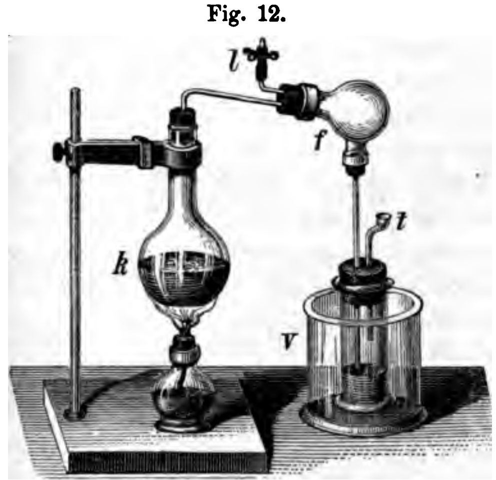
d. dass die Salmiaklösung auch in der Siedhitze die Knochenerde fast unberührt lässt*).

Die Bestimmung wird durch Titrirung erreicht und kann bei derselben Operation, wenn die Kohle nicht absorbirten schwefelsauren Kalk enthält, auf gewichtsanalytischem Wege controlirt werden. In letzterer Beziehung ist der unter d. erwähnte Punkt, sowie der Umstand maassgebend, dass sich in kochender Lösung kohlensaurer Kalk und Salmiak in kohlensaures Ammon und Chlorcalcium umsetzen, in der erkalteten Lösung sich aber reconstituiren.

Bei der Ausführung einer Analyse bringt der Verf. in einen Kolben von ungefähr 160 CC. Capacität 10 Grm. der in einem Porzellanmörser zerriebenen Knochenkohle, 2,5 Grm. kohlensaures Ammon und etwa 50 CC. Wasser, er kocht sodann eine Viertelstunde lang und wäscht die Kohle durch Auf- und Abgiessen von kochend heissem Wasser und Filtriren durch genässte Baumwolle aus, so dass ein der Kohle genäherter, mit 12,5 procentiger Salzsäure benetzter Stab keine Nebel erzeugt. Die Decantation der Flüssigkeit von der Kohle geschieht hierbei durch einen Bausch Baumwolle, der durch Drücken im Wasser völlig durchfeuchtet, locker gezupft und in das Abflussrohr eines Trichters geschoben worden ist. Nach dem Auswaschen bringt man, wenn nöthig, die Baumwolle nebst den darauf gesammelten Kohlenpartikelchen in den Kolben (k) Fig. 12 zurück, fügt 5 bis 6 Grm. Salmiak und 55 CC. Wasser hinzu und setzt auf den Kolben ein Dampfableitungsrohr, welches eine Fangkugel (f) mit Luftrohr (l) trägt und schliesslich in die Vorlage v mündet. Das Luftrohr kann natürlich auch auf dem Kolben selbst befestigt werden. In die Vorlage bringt man 6 CC. titrirter Schwefelsäure nebst etwas Lackmustinctur und lässt die Mündung des Dampfzuleitungsrohres unge-

*) Nach längerem Kochen wurden nur 0,21 — 0,12 — 0,13 Proc. Kalk gelöst.

Fig. 12.



fähr 5^{mm} tief eintauchen. Die Vorlage von ungef. 60 CC. Rauminhalt steht in einem grösseren, mit Kühlwasser versehenen Gefäss. Die Erhitzung des Kolbens bewirkt man in dem Maasse, dass sein Inhalt in einem gleichmässigen lebhaften Kochen erhalten bleibt, wobei dafür Sorge zu tragen ist, dass die Flamme in ihrer Richtung nicht gestört werde, weil sonst leicht ein heftiges Zurücksteigen der Flüssigkeit aus der Vorlage in die Fangkugel stattfindet, welche letztere übrigens einen Rauminhalt von mindestens 50 CC. haben muss. Die Flamme ist also durch einen Schirm von Pappe vor Luftzug zu schützen. Damit das Destillat am Ende der Operation, nachdem etwa 40 CC. überdestillirt sind, nicht zurücksteigt, hat man das Luftrohr im geeigneten Momente zu öffnen. Wenn während der Destillation die Flüssigkeit in der Vorlage sich zu bläuen anfängt, giesst man noch einige CC. der Schwefelsäure durch das Trichterrohr (t) nach, so dass stets Säureüberschuss vorhanden ist. Endlich wird das Destillat in einen Kolben gebracht, gekocht, um die freie Kohlensäure auszutreiben und der Säureüberschuss zurücktitrirt. Die Zahl der zur Sättigung des überdestillirten Ammons erforderlichen CC. Normalschwefelsäure durch 2 dividirt liefert den Procentgehalt der Kohle an absorbirter kohlensaurer Kalkerde.

Von einer noch ungebrauchten Kohle erhielt der Verf. nach dem beschriebenen Verfahren bei einem Versuche ein Destillat, welches 0,58, bei einem anderen ein solches, welches 0,67 CC. Normalschwefelsäure neutralisirte, wornach die Methode etwa $^1/_3$ Proc. zu viel kohlensauren Kalk ergeben würde. Dieses ist jedoch nicht der Fall, denn dieselbe Kohle mit verschiedenen bestimmten Mengen Kalk durch Digestion mit Zuckerkalklösung beladen, gab nur die diesen Mengen äquivalente Menge Ammoniak aus. Es wird also in der Kohle, welche absorbirte Kalkerde enthält, entweder die Knochenerde durch die Salmiaklösung nicht berührt, oder richtiger, es erfolgt aus der vorhergehenden Sättigung der

Kohle mit kohlensaurem Ammon insofern eine Compensation, dass die absorbirte Kalkerde das zu absorbirende kohlensaure Ammon um eine jenem $^1/_3$ Proc. äquivalente Menge mindert. Sättigungsdifferenzen von 0,2—0,5 CC. der Säure hat der Verf. allerdings beobachtet, es waren jedoch die Differenzen von ungef. 0,25 CC., also die kleineren, die öfteren.

In dem Destillationsrückstande lässt sich auch die gelöste Kalkerde bestimmen. Zu dem Zweck bringt man in den Kolben 20 CC. Wasser, kocht einige Male auf, filtrirt kochend heiss, wiederholt das Sieden nach Zusatz von 1 Grm. Salmiak und 15 CC. Wasser nochmals und wäscht endlich die Kohle mit kochend heissem Wasser aus. Aus dem ammoniakalisch gemachten Filtrate*) fällt man mittels oxalsauren Ammons die Kalkerde und wägt den in der gewöhnlichen Weise in kohlensaures Salz verwandelten Niederschlag, wobei man geradezu die Menge der absorbirten kohlensauren Kalkerde findet, falls die Kohle nicht schwefelsaure Kalkerde absorbirt haben sollte, wodurch die Wägung zu hoch ausfallen würde. Will man diese gewichtsanalytische Bestimmung allein ausführen, so braucht man die Kohle nur in einem offenen Porzellangefäss, mindestens $^1/_4$ Stunde lang, in der Salmiaklösung zu kochen; die vorhergehende Sättigung der Kohle mit kohlensaurem Ammon ist natürlich überflüssig.

(Casselmann).

Zur Prüfung der Schmier- oder Kaliseifen. H. Gräger**) schlägt vor den Gehalt der Schmierseifen an Oel oder Fett und an Alkali in der Weise auszumitteln, dass man 25 bis 50 Grm. der Seife in einem Becherglase, welches etwa 300 CC. aufnehmen kann, abwägt, 150 CC. Wasser hinzufügt, bis zur erfolgten Auflösung gelinde erwärmt, nach völligem Erkalten mit soviel Kochsalzlösung (aus reinem, von Erdsalzen freiem Steinsalz bereitet) versetzt, bis eine Natronseife entstanden ist und sich abgeschieden hat, filtrirt, mit kalter Kochsalzlösung auswäscht, bis das Wachwasser nicht mehr alkalisch reagirt und durch Titration der durchgelaufenen Flüssigkeit mit einer Normalsäure den Gehalt an freiem Alkali bestimmt.

Die auf dem Filter zurückgebliebene Seife lässt sich mit Kochsalzlösung ohne allen Verlust vom Filter in ein Becherglas abspritzen und wird darin, nachdem ein etwaiger Ueberschuss der Kochsalzlösung durch Abgiessen beseitigt und eine Glasplatte aufgelegt worden ist, durch Erwärmen im Wasserbad mit 4fach Normalsalzsäure zersetzt. Sollte das

*) Ammon erzeugt in dem Filtrat keinen Niederschlag, ein Beweis, dass keine phosphorsaure Kalkerde sich in Lösung befindet.

**) Polytechn. Notizbl. 12, 177.

Fett nach dem Erkalten nicht erstarren, so erwärmt man das Ganze noch einmal mit einer gewogenen Menge Wachs, Stearinsäure oder Paraffin zum Schmelzen. Hierdurch erhält man sicher einen Oelkuchen, der sich von der Säure leicht trennen, abwaschen, durch Umschmelzen trocknen und wägen lässt.

Durch Titriren der sauren Flüssigkeit von der Zerlegung der Seife mittels Normalalkalis mittelt der Verf. zuletzt den Gehalt der Seife an gebundenem Alkali (Kali und Natron zusammen, da Kochsalz Kaliseifen niemals vollständig zersetzt) aus. (Casselmann).

Zur raschen Prüfung des Bittermandelöls empfiehlt H. Hager*) in einen Reagircylinder 25 CC. Wasser und 5 Tropfen des Oels zu bringen. Diese letzteren sinken in der sanft bewegten Wassersäule in klaren durchsichtigen Tröpfchen zu Boden und laufen daselbst zu einer grösseren, aber völlig klaren Tropfenmasse zusammen. Die geringste Spur Weingeist in dem Oel macht die Tropfenmasse opalisirend, selbst milchig trübe. Dies geschieht auch, wenn das Oel mit weingeisthaltigem Chloroform verfälscht ist. — Hierauf verschliesst man den Reagircylinder mit dem Daumen und schüttelt kräftig um. Ist keine durchsichtige Lösung erfolgt, so erwärmt man auf ungefähr 40—50° C., verschliesst wieder mit dem Finger und schüttelt um. Bei reinem Oel erfolgt dann die Lösung sicher, abgesehen von einem geringen trüben Schimmer, wie man ihn an altem Bittermandelwasser beobachtet. In der Ruhe setzt sich nichts Oelartiges, weder am Boden des Reagirglases, noch auf der Wasserschicht ab. Enthält das Oel Chloroform oder Nitrobenzol, so ist keine Lösung erfolgt, das Wasser ist sehr trübe oder lactescirend, wie mit flüchtigem Oel überladen, und in der Ruhe, während welcher man das Glas durch Rütteln hin und wieder sanft bewegt, setzen sich am Grunde der Flüssigkeitssäule kleine Tröpfchen ab. Wenn also diese Tröpfchen zur Beobachtung gelangen, ist eine Verfälschung mit Chloroform oder Nitrobenzol unzweifelhaft und das Oel verwerflich.

Um das Bittermandelöl auf fremde flüchtige Oele zu prüfen, mischt man etwa 10 Tropfen Oel mit 4 bis 5 CC. reiner concentrirter Schwefelsäure. Reines Oel liefert hierbei, wenn man sanft schüttelt, ohne wesentliche Erhitzung eine klare, rothe, wenn auch etwas dunkele Lösung. Tritt Erhitzung bei der Mischung ein, oder wird die Flüssigkeit trübe und schwärzlich oder dick, so liegt eine Verfälschung vor. (Casselmann).

*) Pharmac. Centralhalle **12**, 83. Vergl. über denselben Gegenstand F. A. Flückiger, diese Zeitschr. **9**, 337.

Zur Nachweisung und Bestimmung des Paraffins in Stearinkerzen schlägt M. Hock*) ein Verfahren vor, welches sowohl den qualitativen Nachweis des Paraffins in der Stearinsäure, als auch seine quantitative Bestimmung gestattet. Zur Erreichung des letztgenannten Zieles verfährt man folgendermaassen:

Etwa 5 Grm. des zu untersuchenden Kerzenmaterials werden mit warmer Kalilauge von nicht allzuhoher Concentration behandelt. Die Stearinsäure wird hierdurch verseift, während das Paraffin sich in kleinen Kügelchen ausscheidet, welche sich nach und nach an der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer klar geschmolzenen Masse ansammeln. Man setzt nun so viel Kochsalz zu bis alle Stearinsäure in Form von Natronseife ausgeschieden ist, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol aus bis alles stearinsaure Natron entfernt ist. Nachdem das Filter sammt dem darauf zurückbleibenden Paraffin bei 35—40° C. getrocknet ist, behandelt man mit Aether und wäscht ebenfalls mit Aether nach. Den ätherischen Auszug verdampft man in einer gewogenen Porcellan- oder Glasschale mit gehörigen Vorsichtsmaassregeln bei niederer Temperatur (die Lösung schäumt und spritzt sehr gerne) im Wasserbade. Das Gewicht des Abdampfungsrückstandes gibt den Paraffingehalt an und die Stearinsäure bestimmt sich aus der Differenz. Verfasser führt zwar keine analytischen Belege für seine Methode an, er sagt aber, er habe dieselbe mit Gemischen von bekannter Zusammensetzung geprüft und die Resultate seien stes zuverlässig und namentlich viel genauer als die auf Bestimmung des Schmelzpunktes oder specifischen Gewichtes der Gemische basirten.

Auf den ersten Blick scheint die Methode noch der Vereinfachung fähig, es liegt z. B. die Idee nahe, nach der Verseifung der Stearinsäure die sich oben ansammelnde Paraffinschicht auf der Flüssigkeit erkalten zu lassen und ähnlich wie bei der Bestimmung des Fettsäuregehaltes bei Seifen zu verfahren. Die Bestimmung würde jedoch, auf diese Weise ausgeführt, falsche Resultate liefern, da immer ein bedeutender Theil des Paraffins in Form von Tröpfchen im Wasser suspendirt bleibt. Auch wenn man die Flüssigkeit direct mit Aether oder einem anderen Lösungsmittel des Paraffins ausschüttelt erhält man, nach Hock's Versuchen, unrichtige Zahlen.

Zur Werthbestimmung des Indigos. Unter den gewöhnlichen Unterscheidungsmerkmalen für die Güte des Indigos steht neben dem

*) Der Techniker 1, 16; auch Dinglers polytechn. Journal **203**, 313.

Feuer der Farbe des Strichs und der Bruchfläche, neben dem Geruch und sonstigen physikalischen Eigenthümlichkeiten das spec. Gewicht obenan, welches in sehr primitiver Art durch Abwiegen auf den Händen bestimmt wird. Georg Leuchs*) hat nun Versuche darüber angestellt, ob regelmässige Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht und dem Farbstoffgehalte des Indigos stattfinden. Verfasser gelangte bei seiner Untersuchung, bezüglich deren auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss, zu folgenden Resultaten:

An Farbstoffgehalt arme Indigosorten haben ein hohes, daran reiche ein niedriges spec. Gew. und zwar ist ein unverkennbares Wachsen des spec. Gew. in dem Maasse zu erkennen, als der Gehalt an Farbstoff abnimmt. Im Zusammenhalt mit verschiedenen anderen Merkmalen lassen sich daher aus dem spec. Gew. berechtigte Schlüsse auf den Farbstoffgehalt ziehen, in genauerem Verhältniss zu dem Procentgehalte stehen jedoch die spec. Gew. nur dann, wenn die Mittelzahl aus einer grösseren Anzahl verschiedener aber gleichwerthiger Indigosorten verglichen wird. Bei einzelnen Proben kann sogar das spec. Gew. gegenüber dem Farbstoffgehalte ausser jedem Verhältniss stehen. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ist deshalb zur Ermittelung des Farbstoffgehaltes des Indigos nicht brauchbar, vielmehr muss man die schon früher von Leuchs angegebene und in dieser Zeitschrift 8. 222 mitgetheilte Methode beibehalten.

Cochenille-Prüfung. J. M. Merrick**) theilt die von ihm zur Gehaltsprüfung von Cochenillesorten angewandte Methode mit, welche er für rascher ausführbar und genauer hält, als die Methode des Ausfärbens gebeizter Streifen von Wollenzeug und welche er der Chlorkalkmethode vorzieht, weil das von ihm angewandte Oxydationsmittel, übermangansaures Kali, die Farbesubstanz der Cochenille nicht fällt.

2—2,5 Grm. der fein gepulverten Probe werden in einer enghalsigen Flasche mit 750 CC. Wasser eine Stunde lang gekocht, dann wird durch ein trockenes Papierfilter filtrirt. Nach dem Erkalten misst man 50 CC. ab und fügt aus einer Bürette so lange eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali unter häufigem Umschütteln zu, bis die ur-

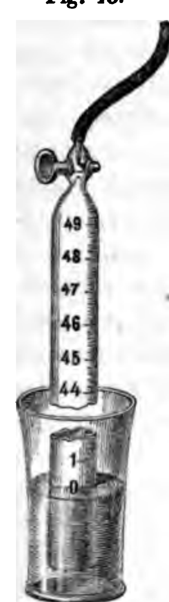
---

*) Journal f. prakt. Chem. [N. F.] **4**, 349.

) American Chemist und Chem. News **25, 27.

sprüngliche Farbe des Extractes in ein Blassroth von hellster Nüance — fast gelb, jedoch nicht deutlich gelb — übergegangen ist. Die verbrauchte Anzahl CC. gestattet einen Schluss auf den Gehalt der Probe. Der Wirkungswerth der Lösung von übermangansaurem Kali wird mit einer garantirt reinen und vorzüglichen Cochenillesorte festgestellt. Es ist am Besten, gleichzeitig mehrere Proben zu untersuchen und dabei ebenfalls den vergleichenden Versuch mit der Normalcochenillesorte auszuführen.

Fig. 13.



Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in dem Saturationsgase der Zuckerfabriken empfiehlt C. Stammer.*) Zur Ausführung dient die Fig. 13 abgebildete in CC. getheilte bürettenförmige Maassröhre mit Glashahn. Die Theilung derselben ist so eingerichtet, dass der Theilstrich 50 gerade mit dem Glashahn zusammenfällt.

Nachdem die Röhre in einen Cylinder mit Wasser gestellt ist, verbindet man sie vermittelst eines Kautschukschlauches mit dem Probehahn der Gasleitung und öffnet diesen und den Glashahn. Nach einigen Secunden, wenn das Gas die Luft aus der Röhre verdrängt und die Sperrflüssigkeit gesättigt hat schliesst man beide Hähne, entfernt den Schlauch und bringt den Apparat nach dem Untersuchungstische, wo man nun das Gas die Temperatur des umgebenden Raumes annehmen lässt. Man stellt dann die Röhre lothrecht und öffnet den Hahn einen Augenblick, so dass das Wasser nach dem Entweichen von etwas Gas sich innen und aussen in die Höhe des Nullpunktes stellt. Man lässt nun die Kohlensäure in bekannter Weise von Kali oder Natron absorbiren, gleicht das Wasserniveau aus, liest ab und berechnet die Volumverminderung als Kohlensäure. Durch Verdoppelung der absorbirten Anzahl CC. erhält man den Procentgehalt des Gases an Kohlensäure.

Die mit diesem Apparate erhaltenen Resultate sind jedenfalls ziemlich ungenau.

Zur Rothweinprüfung. Das Verfahren, welches Z. Fantoggini und G. Cottini**) zur Unterscheidung ungefälschten Rothweines von

*) Dinglers polytechn. Journal **102,** 368.

) Diese Zeitschrift **10, 367.

künstlich gefärbtem aufgestellt haben und welches sich darauf gründet, dass der natürliche Rothwein durch Salpetersäure nicht entfärbt wird, wohl aber der künstlich gefärbte, war bisher nur an toskanischen Weinen erprobt worden. Schon F. und C. sprachen bei Veröffentlichung ihrer Methode gerechte Zweifel aus, ob ihre Methode auch auf die nicht toskanischen Rothweine anwendbar sei. Durch eine von F. Sestini*) mit Rothweinen aus Friaul und der Romagna angestellte Reihe von Versuchen hat sich nun herausgestellt, dass das genannte Verfahren zur Unterscheidung dieser Rothweine von künstlich gefärbten nicht geeignet ist. Die von S. untersuchten Weine Friauls und der Romagna, welche sämmtlich echt und unverfälscht waren, wurden nämlich von Salpetersäure ebenfalls entfärbt. Es fehlt uns deshalb immer noch ein sicheres Mittel zur Unterscheidung echten Rothweines von künstlich gefärbtem.

Erkennung einer Verfälschung des Cichorien-Kaffees mit Torf. Die betrügerische Verfälschung des Cichorien-Kaffees mit Torf scheint am schwunghaftesten in Flandern betrieben zu werden und auch dem dortigen Volke nicht unbekannt zu sein, denn es nennt den Torf auch Cichorienerde oder Tabakerde. Th. Swartz**) hat, von der Behörde dazu aufgefordert, sich bemüht, ein Verfahren zur qualitativen und quantitativen Nachweisung dieser Fälschung aufzufinden und schlägt auf Grund seiner Erfahrungen folgenden Weg zur Untersuchung der Cichorie auf Torf vor:

1) In einer Portion bestimmt man die Feuchtigkeit und den Aschengehalt.

2) 10 Grm. Cichorie kocht man mit 300 Grm. Wasser, giesst die Flüssigkeit auf ein tarirtes Filter, setzt wieder Wasser zu, kocht, giesst ab und wiederholt dies so lange, bis das Filtrat farblos abläuft. Zuletzt bringt man auch sämmtlichen Rückstand auf das Filter und füllt dieses ganz mit Wasser an. Dabei senken sich die Körner der Cichorie zuerst nieder, die feineren Theile derselben, sowie sämmtlicher Torf lagern sich auf ihnen ab und bilden nach dem Trocknen einen wahren Filz. Der Filterinhalt giebt, bei 100° getrocknet, durch Subtraction von der in Arbeit genommenen Menge Cichorie, nach Abzug ihres Wassergehalts, die Quantität der löslichen extractiven Materie an.

---

*) Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen **15**, 9.

) Journal de Méd. de Bruxelles 1871, 157, auch Wittst. Viertelj. **21, 124 und Chem. Centrbl. [3. Folg.] **2**, 825.

Von der verfilzten Materie erhitzt man:

a) einen Theil auf Platinblech. Der Torfgeruch tritt dabei sehr deutlich auf und in zweifelhaften Fällen erhitzt man zum Vergleiche eine Probe reinen Torfs;

b) einen anderen Theil des Filzes betrachtet man unter dem Mikroskope. Bei Anwesenheit von Torf wird man dann Trümmer von Moosen, namentlich aus den Gattungen Sphagnum, Hypnum und Dicranum wahrnehmen;

3) 10—20 Grm. Cichorie trocknet man und erschöpft dann mit Chloroform in der Wärme. Drei Aufgüsse von je 100 Grm. genügen dazu. Die Auszüge werden verdunstet und der dabei hinterbliebene Rückstand bei 100° getrocknet. Erscheint er ölig und wiegt er nicht über 1 Proc. der in Arbeit genommenen Cichorie, so beweist dies die Abwesenheit des Torfes. Wiegt er hingegen mehr und besitzt er die Consistenz des Schmalzes oder Talges, so darf man sich schon versichert halten, dass Torf zugegen ist. Zur Trennung des Bitumens vom Oele erhitzt man den Rückstand mit 5 CC. eines Gemisches von Alkohol und Aether und lässt dann erkalten. Das Fett bleibt gelöst, während das Bitumen sich körnig absetzt. Man sammelt es auf einem Filter, wäscht es mit ein wenig Petroleumäther und lässt trocknen. Es bleibt nun in Form von gelben harzigen Blättchen zurück, die beim Verbrennen wie Torf riechen. Die Vergleichung des Gewichts der bei verschiedenen Cichoriensorten erhaltenen Mengen von Bitumen gestattet einen Schluss auf die grössern oder geringern Quantitäten des zugesetzten Torfs.

Zur Untersuchung ätherischer Oele. H. R. Schramm*) schlägt vor, zur Constatirung einer Verfälschung des Neroliöles und anderer Oele mit Copaiva-Oel einige Tropfen des zu prüfenden Oeles mit Sprit zu mischen, Baumwolle oder reinen Docht damit zu tränken und anzuzünden. Nach dem Verbrennen des Sprits macht sich beim Glimmen des Dochtes der Copaiva-Geruch, sowie fettes Oel überhaupt, sofort bemerklich.

Zur Stickstoffbestimmung. Eine Abhandlung von A. Houzeau**) über die Stickstoffbestimmung zur Ermittelung des Werthes der Dünger bietet, da sie das Varrentrapp-Will'sche Verfahren, in einigen unwesentlichen Punkten modificirt, empfiehlt, kein Interesse und begnüge ich mich deshalb damit, sie hier zu registriren.

---

*) Dinglers polytechn. Journal **101**, 375.

) Annales de Chim. Phys. [4. ser.] **23, 469.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber die Bestimmung der Harnsäure. Salkowsky*) hat seine früheren Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Harnsäure in der Hoffnung wieder aufgenommen, durch eine Reihe neuer Beobachtungen, mit Innehaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen, einen bestimmten Factor für den gelöst bleibenden Antheil von Harnsäure zu finden, wie es schon früher vielfach versucht ist, um damit die alte Methode wieder in ihre Rechte einzusetzen. Diese Hoffnung hat sich jedoch nicht erfüllt. Salkowsky hat im Folgenden mit Sicherheit dargethan, dass die alte Methode, die Harnsäure durch Ausfällen mit Salzsäure etc. zu bestimmen, von dem Vorwurf der Unsicherheit nicht frei zu sprechen ist.

Die neueren Versuche sind im Spätherbst und Winter 1871 ausgeführt. Die Temperatur des Raumes, in dem die Bechergläser zur Abscheidung der Harnsäure standen — die Bibliothek der medicinischen Klinik zu Königsberg —, war während der ganzen Zeit zwischen 5 und 6° R. Die Harnsäure wurde nie früher als nach 48 Stunden abfiltrirt, mitunter 1, 2 bis 3 Stunden später. Zur Fällung verwendete S. stets 200 CC. Urin und 10 CC. Salzsäure von 1,1 bis 1,12 spec. G. Die Filter hatten 7 Centimeter Durchmesser; das Auswaschen geschah nicht unnöthig lang. Als Material dienten verschiedene normale und pathologische Urine von verschiedener Concentration, alle jedoch frei von Albumin und harnsaurem Sediment. Selbstverständlich wurde darauf geachtet, dass der ausgeschiedenen Harnsäure nicht harnsaure Salze beigemischt waren, was bekanntlich bei concentrirten Urinen — es ist das Verdienst Bartels**), hierauf aufmerksam gemacht zu haben — sehr leicht vorkommt, sich jedoch durch Erwärmen nach dem Salzsäurezusatz vermeiden lässt. Die ausgeschiedene Harnsäure wurde noch durch Verbrennen auf dem Platinblech auf ihre Reinheit geprüft. — Was die Bestimmung der im Harn nach Ausfällung durch Salzsäure noch gelöst bleibenden Harnsäure betrifft, so ist S. dieses Mal etwas anders zu Werk gegangen, indem derselbe das Filtrat mit Ammoniak neutralisirte, mit Magnesiamixtur fällte und dann sofort filtrirte. Dies geschah in folgender Ueberlegung.

Zersetzt man den nach Ausfällung der Harnsäure durch Salzsäure etc.

---

*) Aus Archiv d. Physiologie vom Verf. eingeschickt.

**) Deutsch. Arch. f. kl. Med. Bd. 1, p. 14.

durch Silberlösung erhaltenen, und von vornherein mit destillirtem Wasser gewaschenen Niederschlag (a) durch H_2S, so enthält das Filtrat constant **Magnesia** und zwar nicht nur Spuren, sondern im Verhältniss zur Harnsäure in ziemlich beträchtlicher Quantität, — die immer geringe Menge dieses Niederschlages erlaubt indessen keine quantitativen Bestimmungen. Es wird also durch das Ammoniak nicht alle Magnesia aus dem Urin ausgefällt, trotzdem die Flüssigkeit noch Phosphorsäure enthielt; ein — allerdings nur geringer — Theil wird von der Harnsäure in Beschlag genommen und geht mit in den Niederschlag ein. Dieser Niederschlag (a) zeichnet sich nun vor dem direct aus dem Urin ohne vorgängige Ausfällung durch Salzsäure erhaltenen (b) durch grössere Beständigkeit aus. Dieser (b) zersetzt sich nicht selten auf dem Filter, wandelt sich in eine halbflüssige schwärzliche Masse um, was bei a nie vorkommt. Auch er enthält stets Magnesia. Es lag nun die Annahme nahe, dass der Niederschlag a ganz oder zum grössten Theil eine Doppelverbindung von Harnsäure, Silber und Magnesia darstellt und darum eine grössere Beständigkeit zeigt, während bei b die vorhandene Magnesia wegen der grösseren Menge Harnsäure nicht ausreicht zur Bildung des Doppelsalzes, dieses vielmehr dem harnsauren Silber nur beigemischt ist. So würde sich die grössere Zersetzlichkeit wohl erklären. Um nun ganz sicher zu sein, dass die Flüssigkeit genug Magnesia enthält, um alle vorhandene Harnsäure in dieses Doppelsalz überzuführen, das für die Zwecke der Analyse bei weitem vorzuziehen ist, hat S. eben das saure Filtrat von der Harnsäurebestimmung nicht nur mit Ammoniak gefällt, sondern mit Ammon neutralisirt und stark ammonhaltiger Magnesiamixtur gefällt und dann **sofort** filtrirt — aus welchem Grunde, wird sich später zeigen. Eine kleine Beimengung von nachträglich sich noch ausscheidender phosphorsaurer Ammonmagnesia zum Silberniederschlag schadet nichts. Das weitere Verfahren ist dann genau so, wie früher angegeben. Das Filtrat wird mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt, bis eine Probe der klaren, über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit beim Ansäuern eine starke Trübung von Chlorsilber gibt (ist dieses noch nicht der Fall, so wird natürlich die Probe, nachdem man sie ammoniakalisch gemacht hat, wieder zurückgegossen), dann die klare Flüssigkeit mit dem Heber abgezogen, der Niederschlag mit Hülfe einer Saugvorrichtung abfiltrirt und so lange gewaschen, bis das Waschwasser beim Ansäuern mit Salpetersäure klar bleibt und auch auf Zusatz von Silberlösung nur eine minimale Trübung zeigt. (Das überschüssige Silber wäscht sich natürlich

weit schneller fort, als das in weit grösserm Ueberschuss vorhandene Chlornatrium des Harns.) Das Filter wird dann vorsichtig aus dem Trichter genommen, der Platinconus entfernt, das Filter mit der Spitze wieder gut eingesetzt, dann durchgestossen, der Niederschlag in einen Kolben gespritzt, durch anhaltendes und energisches Schütteln gut vertheilt und durch H_2S zersetzt. Die vollständige Zersetzung erfordert ziemlich langes Durchleiten. Die Flüssigkeit wird dann mit dem Niederschlag einige Zeit erhitzt, damit er sich gut absetzt, dann filtrirt, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Salzsäure stark angesäuert und circa 36 Stunden oder noch länger stehen gelassen. Die ausgefällte Harnsäure ist rein bis auf Spuren von Schwefel, die im Zustand höchster Vertheilung nicht selten durch das Filter gehen. Bestimmbar ist indessen seine Menge nicht. Mitunter ist auch etwas Schwefelsilber beigemischt, meistens nur unwägbare Spuren. Wo die Beimengung wägbar erscheint, hat S. das Filter sammt Harnsäure eingeäschert und den Rückstand nach Abzug der bekannten Filterasche vom Gewicht der Harnsäure abgezogen. Mitunter misslingt auch wohl eine Bestimmung vollständig, indem es auf keine Weise gelingt, ein klares Filtrat zu bekommen. — Von den vier Einwänden, die S.*) seiner Methode selbst machte, sind die beiden ersten durch die Abänderung des Verfahrens beseitigt: der Silberniederschlag verliert beim Auswaschen keine Harnsäure und auch eine Reduction des Silbers auf Kosten der Harnsäure findet nicht statt. Die vollständige Zersetzung des Niederschlages durch H_2S lässt sich bei einiger Uebung erreichen. Nur der vierte Einwand, dass die ausgefällte Harnsäure weder in der Salzsäure noch im Waschwasser ganz unlöslich ist, lässt sich nur auf einem Wege beseitigen, den aber S. absichtlich nicht betreten hat, um nicht zu neuen Einwendungen Anlass zu geben. Man kann diese Fehlerquelle nämlich vermeiden, wenn man das Filtrat vom Schwefelsilber nicht mit Salzsäure fällt, sondern einfach in der Platinschale zur Trockene dampft, trocknet, wägt, dann zum Glühen erhitzt und den Rückstand abzieht. Es fragt sich indessen, ob die geringe Löslichkeit bei den kleinen Mengen Salzsäure und Waschwasser noch bestimmbare oder merkliche Fehler verursacht. Nehmen wir 50 CC. für die Salzsäure und Waschwasser an, so würden diese nach Zabelin**) (da die Harnsäure frei von Farbstoff ist, so ist diese Correction und nicht die von Stadion anzuwenden) 2,3 Milligr. Harnsäure gelöst erhalten. Um

*) Diese Zeitschr. Bd. 10, p. 249.
**) Annal. d. Ch. u. Ph. Supplement II. 318.

ebensoviel fällt etwa die erste Bestimmung wegen des Gehalts von Farbstoff zu hoch aus. Im Ganzen stehen S. jetzt 28 derartige Doppelbestimmungen zu Gebot, davon 13 ältere, schon früher mitgetheilte. Die 10 ersten beziehen sich auf leukämischen Urin. Die hier in 3 Fällen als Sediment vorhandene freie Säure ist der durch Salzsäure gefällten hinzuaddirt und die Procentzahl zurückberechnet. Alle in der nachfolgenden Tabelle enthaltenen Werthe gelten für 200 CC.*)

Versuchs-Nummer	Harnmenge in Cc.	Spec. Gew.	Harnsäure in 200 Cc. a. durch ClH.	b. durch Ag.	c. Summe	Harnsäure, absol. Menge
1	960	1,018	0,132 Grm.	0,052 Grm.	0,184 Grm.	0,873 Grm.
2	1470	1,018	0,24 „	0,044 „	0,284 „	2,087 „
3	560	1,020	0,262 „	0,030 „	0,292 „	0,818 „
4	1160	1,020	0,181 „	0,028 „	0,209 „	1,212 „
5	1230	1,017	0,158 „	0,032 „	0,190 „	1,169 „
6	900	1,016	0,134 „	0,036 „	0,170 „	0,725 „
7	680	1,016	0,154 „	0,036 „	0,190 „	0,646 „
8	1080	1,015	0,116 „	0,042 „	0,158 „	0,853 „
9	1420	1,015	0,168 „	0,032 „	0,200 „	1,420 „
10	1250	1,017	0,164 „	0,040 „	0,204 „	1,275 „
11	—	—	0,031 „	0,035 „	0,066 „	—
12	—	—	0,036 „	0,025 „	0,061 „	—
13	—	—	0,029 „	0,027 „	0,056 „	—
14	1260 F.	1,017	0,116 „	0,032 „	0,148 „	0,932 „
15	1040 N.	1,019	0,0275 „	0,031 „	0,0585 „	0,304 „
16	880 N. (nicht alles)	1,018	0,087 „	0,026 „	0,113 „	0,477 „
17	1230 N.	1,018	0,033 „	0,070 (!) „	0,103 „	0,633 „
18	— N.	—	0,058 „	0,037 „	0,095 „	—
19	1500 N.	1,014	0 (!) „	0,031 „	0,031 „	0,232 „
20	700 F.	1,024	0,165 „	0,035 „	0,200 „	0,700 „
21	920 F.	1,023	0,141 „	0,026 „	0,167 „	0,768 „
22	1260 F.	1,022	0,147 „	0,026 „	0,173 „	1,090 „
23	N.	1,018	0,037 „	0,044 „	0,081 „	—
24	1600 N.	1,017	0,040 „	0,035 „	0,075 „	0,60 „
25	1130 F.	1,022	0,143 „	0,034 „	0,177 „	1,05 „
26	900 (nicht alles)	1,017	0,0085 (!)	0,059 (!) „	0,0675 „	—
27	Gemisch		0,113 „	0,028 „	0,141 „	—
28	„		0,0805 „	0,0335 „	0,1135 „	—

Ueberblicken wir die obige Zahlenreihe, so finden wir, dass der Werth der bei Ausfällung durch Salzsäure gelöst bleibenden und durch

*) N = normal, F = Fieber.

Silber niedergeschlagenen Harnsäure im Allgemeinen um 0,03 herum schwankt. Leider aber kommen auch einige weit höhere Werthe vor: so 0,044 bei Nr. 23, 0,059 bei Nr. 26 und 0,07 bei Nr. 17 und zwar gerade bei normalen Urinen. Dieselben würden nach der gewöhnlichen Methode für harnsäurearm gegolten haben, während sie es in der That nicht sind. Der relative Fehler der Bestimmung durch Salzsäure wird in diesen Fällen — und bei harnsäurearmen Urinen überhaupt — sehr gross. Bei Nr. 23 ergibt die Bestimmung mit Salzsäure allein kaum die Hälfte, bei 17 ca. $^1/_3$, bei Nr. 26 ca. $^1/_6$ der wirklich vorhandenen Harnsäure, Nr. 19 endlich würde harnsäurefrei erscheinen. — Es ist klar, dass wenige derartige Abweichungen, die S. selbst in hohem Grade frappirten, aber nun einmal nicht wegzuleugnen sind, den Werth der Methode im höchsten Grade beeinträchtigen und eine Correction derselben durch eine Mittelzahl in keiner Weise zulassen. Von Versuchsfehlern kann dabei nicht die Rede sein, Verf. hat alle — an sich ja so einfachen — Manipulationen mit der grössten Genauigkeit ausgeführt. Um vor etwaigen Wägungsfehlern ganz gesichert zu sein, hat S. in den bezeichneten Fällen (und noch einigen andern) die Harnsäure nach der Wägung vorsichtig vom Filter zwischen zwei Uhrgläser gebracht, getrocknet und wieder gewogen. Die nahe Uebereinstimmung der so erhaltenen Zahlen mit den früheren liess über ihre Richtigkeit nicht den mindesten Zweifel.

Unerklärlich ist dieses Verhalten übrigens nicht, wenn man sich erinnert, dass der Urin eine Flüssigkeit von sehr wechselnder Zusammensetzung darstellt, somit auch kein bestimmtes Lösungsvermögen für Harnsäure besitzen kann. Es ist Jedem, der zoochemisch arbeitet, bekannt, dass die Gegenwart vieler organischer Substanzen das Lösungsvermögen selbst für unorganische Körper oft sehr erheblich ändert und pervertirt. So erinnert S. z. B. an die Löslichkeit des Ferrocyankaliums in harnstoffhaltigem Alkohol, des schwefelsauren Baryts in citronensauren Alkalien, des Gypses in manchen organischen Flüssigkeiten, des unreinen Leucins und Tyrosins in Alkohol etc. Grade diese Aenderung der Löslichkeitsverhältnisse macht ja eine wesentliche Schwierigkeit der zoochemischen Arbeiten aus.

Salkowsky war weiter bemüht, auch noch auf einem andern Wege den Beweis beizubringen, dass die nach dieser Methode ermittelten Harnsäurezahlen wirklich die richtigen sind und namentlich die Verunreinigungen der Harnsäure durch Farbstoffe nicht hinreicht, um die Löslich-

keitsfehler vollständig zu compensiren, wie Heintz behauptet. Verf. hat zu dem Zweck von einigen der obigen Urine 200 CC. direct mit Magnesiamixtur gefällt, sofort filtrirt, gut ausgewaschen, dann mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt etc. und den Niederschlag mit H_2S zersetzt. Die so erhaltene Harnsäure ist schwach gelblich gefärbt und kann für die quantitative Bestimmung wohl als völlig rein passiren. Sie enthält nur Spuren von Schwefel.

Salkowsky erhielt so folgende Werthe:

bei Nr. 15	0,061	oben	0,0585
« Nr. 28	0,112	«	0,1135
« Nr. 27	0,135	«	0,141
« Nr. 26	0,067	«	0,0675
« Nr. 25	1) 0,179 und 2) 0,175	«	0,177

Die Uebereinstimmung ist, wenn man das complicirte Verfahren in Betracht zieht, wohl durchaus genügend zu nennen. Durchschnittlich sind die nach dem Salzsäure-Silberverfahren erhaltenen Werthe etwas höher, wie die nach der zweiten Methode erhaltenen, sei es nun, weil bei der ersteren der Gehalt der Harnsäure an Farbstoff das Gewicht vermehrt oder bei der letzteren die nicht absolute Unlöslichkeit des Silberniederschlages in Wasser die Harnsäurezahl verkleinert (sie kommt im ersten Fall zwar auch in Betracht, aber offenbar nicht in demselben Maasse).

Eine Klippe dieser Methode — wenn man sie zur Bestimmung der Harnsäure benutzen wollte — bildet die Fällung mit Magnesiamixtur. Sie kann, namentlich bei concentrirten Urinen, leicht zu einem Verlust an Harnsäure führen, indem sich ein Theil derselben, wahrscheinlich in Verbindung mit Magnesia niederschlägt. Filtrirt man einen Urin etwa 1 Stunde oder noch früher nach der Fällung mit Magnesia und lässt ihn dann stehen, so bilden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und den Wänden des Glases hautartige Abscheidungen; unter dem Mikroskope erscheinen sie als Aggregate von Kugeln — ähnlich dem Leucin — die ihrerseits wieder aus radiär gestellten Nadeln bestehen. Dieselben enthalten Harnsäure und Magnesia, sind also vielleicht harnsaure Magnesia. Verf. hat daher concentrirte Urine vor der Fällung etwas verdünnt.

Fragen wir uns nun, woran es liegt, dass die sorgfältigen Untersuchungen von Heintz, dem wir die Methode zur Harnsäurebestimmung verdanken, Zabelin und Stadion dieses Verhältniss nicht eruirt haben,



so liegt der Grund einfach darin, dass Niemand bisher versucht hat, den gelöst bleibenden Antheil der Harnsäure direct zu bestimmen. Hätte dieses einer der oben genannten Forscher gethan, so zweifelt S. nicht, dass auch sie auf einen oder den andern Ausnahmefall gestossen wären, in denen der Urin ein ungewöhnlich grosses Lösungsvermögen für Harnsäure zeigt.

Salkowsky hält es nicht für nöthig, näher auf die erwähnten Arbeiten von Zabelin und Stadion einzugehen, um so weniger, als sie, wie der Verf., die Nothwendigkeit einer Correction der Löslichkeit wegen anerkennen. Nur gegen den Versuch, den Heintz*) anführt, um die Entbehrlicheit der Correction zu beweisen, erhebt S. einen Einwand principieller Natur. Heintz setzt in drei Proben zu Urin, der vorher durch Ausfällung mit Salzsäure von der Harnsäure befreit ist, eine gewogene Menge gelöster Harnsäure und findet diese dann fast absolut genau wieder, während die Berechnung mit Zugrundelegung der Zabelin'schen Correction um 7 Procent zu hohe Werthe angab (die Correction nach Stadion würde die Werthe um ca. 17 Proc. erhöhen). Heintz schliesst daraus, dass die Correction überflüssig ist, dass sie vielmehr durch den der Harnsäure stets anhaftenden Farbstoff bewirkt wird. Die Beweiskraft dieses Versuches erkennt S. nicht an. Heintz übersieht nämlich, dass die Flüssigkeit, in die er die abgewogene gelöste Harnsäure eintrug, eine für die bestimmte Temperatur und den Säuregrad gesättigte Lösung von Harnsäure darstellte. Diese Lösung konnte freilich keine Harnsäure mehr in Lösung erhalten; was man ihr dann noch zusetzte, musste nothwendiger Weise nach einiger Zeit wieder ausgeschieden werden, und so geschah es denn auch in der That. Es kam hier nur noch die Löslichkeit im Waschwasser in Betracht — ein Fehler, der allerdings sehr wohl durch den Farbstoffgehalt der Harnsäure corrigirt werden kann. — Salkowsky hält daher dieses Verfahren — Zusatz bekannter Mengen — überhaupt für ungeeignet, die Brauchbarkeit einer Methode zu beweisen. Findet man auch das Plus genau wieder, so ist deshalb doch der Schluss auf Genauigkeit nicht erlaubt. Verf. erinnert unter anderm nur daran, dass auf diesem Wege auch Wreden die Brauchbarkeit seiner Methode zur Bestimmung der Hippursäure nachzuweisen sucht. Es liegt kein Grund vor, an der Richtigkeit seiner Zahlen zu zweifeln, nichtsdestoweniger ist die Methode, wie jetzt wohl

*) Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 130, p. 179.

allgemein anerkannt, für Menschenharn unbrauchbar (siehe auch Salkowsky's Arbeit Journ. für prakt. Chem. Bd. 102, diese Zeitschrift Bd. 7, p. 276.)

Die nicht zu leugnende Unbequemlichkeit sowohl der ersten, wie der zweiten Methode zur Harnsäurebestimmung bewog S. schon in der oben erwähnten Arbeit*) einen Vorschlag zu machen, nach welchem dieselbe auf eine Chlorsilberbestimmung zurückgeführt werden würde. Fällt man nämlich den Harn, nachdem man ihn mit Ammoniak oder wie der Verf. jetzt vorschlagen würde, mit Magnesiamixtur versetzt hat, mit Silberlösung von bekannter Concentration, bringt ihn durch Wasserzusatz auf ein bekanntes Volumen, und ermittelt den Silbergehalt in einem Theil des Filtrats, so erfährt man, um wie viel dasselbe ärmer ist an Silber, als das ursprüngliche Gemisch und kann hieraus unter der Voraussetzung 1. dass der Niederschlag eine constante Zusammensetzung hat, 2. dass er alle Harnsäure enthält, die im Urin vorhanden, diese selbst berechnen.

In meinem ersten Referat**) über Salkowsky's Arbeit sagte ich: Da der aus ammoniakalischem Harn erhaltene Silberniederschlag jedoch auch Xanthinsilberoxyd und ausserdem, wie ich schon im Jahre 1868 nachgewiesen habe, erhebliche Mengen noch unbekannter Silberverbindungen enthält, so kann man mit Sicherheit voraussetzen, dass der von Salkowsky vorgeschlagene Weg nicht zum Ziele führen wird. Salkowsky räumt ein, dass ausser dem Xanthinsilberoxyd auch noch andere unbekannte Silberverbindungen aus ammoniakalischem Urin durch salpetersaures Silber gefällt werden, da er ja selbst einen dieser noch unbekannten Körper zu isoliren vermochte,***) allein er hält diese Beimengung für nicht sehr erheblich, sondern für verschwindend klein. Salkowsky fährt dann fort: Man kann sich von der Richtigkeit meiner Behauptung, dass die Beimengung xanthinartiger Körper nur gering ist, leicht überzeugen, wenn man das salzsaure Filtrat nach Ausfällung von Harnsäure (nach dem Silberverfahren) auf's Neue ammoniakalisch macht und wieder mit Silberlösung fällt. Dieser Niederschlag ist nur minimal und auch er liefert wieder Spuren von Harnsäure. Das Filtrat hiervon gibt, ammoniakalisch gemacht, mit Silberlösung noch eine geringfügige flockige Fällung. Betrachtet man diese ganz als aus Xanthinverbindungen

*) Diese Zeitschr. Bd. 10, p. 250.

**) Diese Zeitschr. Bd. 10, p. 250.

***) Virchows Archiv Bd. 50.

bestehend, so wird die Beimischung immer noch minimal. Uebrigens wäre es, meiner Ansicht nach, gar kein Nachtheil, wenn man bei der Harnsäurelösung gleichzeitig die dieser so nahestehenden xanthinartigen Körper miterhalten würde. Die Einwendungen Neubauer's konnten mich also von dem Versuch, obigen Vorschlag zu prüfen, nicht abhalten. Wie aus Folgendem hervorgeht, hat jedoch der Niederschlag, dessen Analyse besondere Schwierigkeiten bietet, weil er sich nicht unzersetzt trocknen lässt, keine constante Zusammensetzung. Salkowsky suchte zunächst zu ermitteln, ob das Silber und die Magnesia in dem fraglichen Niederschlag in einem einfachen Aequivalentverhältnisse zu einander stehen und hat zu dem Zweck eine beliebige Quantität desselben, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, geglüht, in Salpetersäure gelöst, das Silber als Chlorsilber bestimmt, dann das Filtrat stark ammoniakalisch gemacht, 24 Stunden zur Ausscheidung etwa vorhandener phosphorsaurer Ammonmagnesia stehen gelassen, ev. filtrirt, mit phosphors. Natron gefällt (wie oben angegeben, scheidet sich leicht noch nachträglich etwas phosphors. Ammonmagnesia aus, welche sich mechanisch dem Silberniederschlag beimischt, dann in Salpetersäure löst und auf Ammonzusatz wieder ausfällt. Würde man sie nicht berücksichtigen, so müsste die Magnesiabestimmung natürlich zu hoch ausfallen).

Drei Bestimmungen in verschiedenen Urinen ergaben folgende Werthe:

1. 0,0148 Mg. 0,269 Ag. Aequiv. = 1 : 4,04
2. 0,0058 Mg. 0,1053 Ag. « = 1 : 4,08
3. 0,0057 Mg. 0,1235 Ag. « = 1 : 4,30.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass hier kein Zufall im Spiel, dass vielmehr in der That das Aequivalentverhältniss zwischen Magnesia und Silber 1 : 4 war. (Magnesium 2werthig = 24.) Dagegen ergab nun eine ganze Reihe anderer Bestimmungen ein durchaus wechselndes und irrationales Aequivalentverhältniss, z. B.:

1. 0,0137 Mg. 0,215 Ag. Aequiv. 1 : 3,14
2. 0,0122 Mg. 0,129 Ag. « 1 : 2.34 u. s. w.

Andrerseits hat S. bei einer Reihe von Urinen in 200 CC. die Harnsäure bestimmt, andere 200 CC. mit Magnesiamixtur gefällt, abfiltrirt, dann mit Silber gefällt zum Zweck der Silberbestimmung im Niederschlag. — Der beim Auswaschen teigig gewordene Niederschlag wird zu diesem Zweck, nachdem er bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen, mit Hülfe des Glasstabes in ein Becherglas gebracht, die geringe am Filter haftenbleibende Menge auf demselben mit heisser

verdünnter Salpetersäure gelöst, gut ausgewaschen, dann der im Becherglas befindliche Theil des Niederschlages in Salpetersäure gelöst, das Filtrat hinzugegeben, etwas eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Da das Chlorsilber hierbei nicht selten pulvrig ausfällt und sich später schwer vollständig vom Filter löst, auch schwer ganz frei von organischen Beimengungen zu erhalten ist, welche einen Theil desselben reduciren, so hat der Verf. es meistens vorgezogen, das ganze Filter im Tiegel bis zum Schmelzen des Chlorsilbers zu erhitzen, dieses dann durch Zink zu reduciren etc. und als solches zu wägen.

Auch hier kann S. eine ganze Reihe von Bestimmungen anführen, die den Anforderungen, die man an eine immerhin ziemlich ungenaue Methode machen kann, durchaus entsprechen und die Zusammensetzung des fraglichen Niederschlages als Verbindung von 3 Atomen Harnsäure, 4 Atomen Silber, 1 (2werthiges) Atom Magnesium durchaus wahrscheinlich erscheinen lassen, wie die nachfolgenden Zahlen zeigen.

Nr.	Harnsäure	Silber	Aequivalenten-Verhältniss
16	0,113	0,099	3 : 4,02
17	0,103	0,092	3 : 4,03
22	0,173	0,147	3 : 3,96
23	0,081	0,071	3 : 4.09
24	0,0855	0,075	3 : 4,2
26	0,067	0,059	3 : 4,1.

Dem steht nun aber wiederum eine Reihe von Bestimmungen gegenüber, die durchaus nach derselben Methode ausgeführt sind, in denen auch ein überall durchgehender Versuchsfehler kaum vorgekommen sein kann.

Nr.	Harnsäure	Silber	Aequivalent-Verhältniss
20	0,20	0,102	3 : 2,24
21	0,167	0,121	3 : 3,63
25	0,177	0,129	3 : 3,41
27	0,141	0,108	3 : 3,36
28	0,1135	0,091	3 : 3,71
29	0,134*)	0,100	3 : 3,43.

Salkowsky hat sehr oft in diesen Fällen noch die Magnesia bestimmt, allein die Zahlen fallen selbst für die pyrophosphorsaure Magnesia der Natur der Sache nach so niedrig aus, dass man sie zu Schlüssen über das Aequivalentenverhältniss nicht wohl benutzen kann.

*) Aus Silberniederschlag direct bestimmt.

Salkowsky führt schliesslich noch 2 Fälle an, die darauf hinzuweisen scheinen, dass die Magnesia in diesem Niederschlage das Silber vertreten könne, sodass die Summe der Aequivalente dem Aequivalentgewicht der 2basischen Harnsäure allerdings sehr nahe kommt.

Bei Urin 25 erhielt S. nämlich:

Harnsäure 0,177 Silber 0,129 Magnesium 0,011.

Dividirt man dieses durch die Aequivalentgewichte, so erhält man:

Harnsäure 25,2

Silber 14,3 + Magnesium 11,0 = 25,3.

Bei Urin 29:

Harnsäure 0,134 Ag. 0,100. Mg. 0,0094

durch die Aequivalentgewichte dividirt:

Harnsäure 19,14

Silber 11,1 + Mg. 9,4 = 20,5.

Ob dieses Verhältniss zufällig ist oder nicht, muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben, für unsern Zweck folgt zunächst, dass die Methode zur Bestimmung der Harnsäure aus dem Silbergehalt des Niederschlages dadurch unmöglich gemacht wird, dass derselbe keine constante Zusammensetzung zu haben scheint. Salkowsky übergeht aus diesem Grunde die Versuche zur volumetrischen Bestimmung mit Hülfe der Silberfällung, die derselbe zahlreich angestellt hat, ehe er die oben ausgesprochene Ueberzeugung gewonnen hatte.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Erkennung von Blutflecken. Im 10. Bande dieser Zeitschrift pag. 508 findet sich ein Auszug einer Arbeit von J. van Geuns und J. W. Gunning*), in welcher es heisst: Wie schon länger bekannt, zieht eine Lösung von Jodkalium auch die geringsten Spuren von Blutfarbestoff aus, selbst dann noch, wenn das Blut sehr alt ist, die Kleider gewaschen sind etc. Die so erhaltenen mehr oder weniger braun gefärbten Flüssigkeiten eignen sich nun zwar zur spectroskopischen Untersuchung, aber nicht zur Darstellung der Häminkrystalle. Hierauf er-

*) Chem. Centralblatt 1871, p. 37.

widert Herr Dr. Helwig*) aus Mainz Folgendes: «Meine Versuche und Erfahrungen lehren mich das entschiedene Gegentheil. Ich erlaube mir, Ihnen hierbei ein mikroskopisches Präparat zu überschicken, das folgendem Versuche seine Entstehung verdankt: Ein Stückchen vor 16 Jahren mit Blut getränkter Leinwand wurde zum Zwecke einer spectroskopischen Untersuchung nach dem Rathe von Falk in Berlin (cf. Vierteljahrschr. für gerichtl. und öffentl. Med., neue Folge VI., 1867, pag. 354) mit Jodkalium-Lösung behandelt. Von der gewonnenen Flüssigkeit wurde ein einziger Tropfen zur Darstellung der Häminkrystalle benützt, — das Resultat dieses Versuches lege ich Ihnen hier bei — es spricht nach meiner Ansicht laut genug für sich — die übrige mindestens 40 CC. betragende Menge ergab vor dem Spectralapparate ein absolut negatives Resultat.

Die Behauptung, dass Jodkaliumlösung altes Blut zur Bildung von Hämin-Krystallen untauglich mache, ist mir ganz neu, — hunderte von Versuchen, unter denen mir auch nicht ein einziger misslang, berechtigen mich zu der gegentheiligen Behauptung, dass es kein Lösungsmittel gibt, das die Bildung und Herstellung von Häminkrystallen mehr begünstigt, wie das Falk in dem citirten Aufsatze gleichfalls bestätigt.» — Das mir überschickte Präparat zeigt in der That eine Unmasse Häminkrystalle in den schönsten Formen. (N.)

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Atomgewichte von Kobalt und Nickel. Die Frage über die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit der Atomgewichte dieser beiden Metalle **) ist neuerdings auf W. Gibbs' Veranlassung von Richard H. Lee***) bearbeitet worden. Die Resultate dieser jüngsten Untersuchungen weisen, abweichend von denen des vorigen Bearbeiters, W. J. Russel †), auf eine Verschiedenheit der Atomgewichte von Kobalt und Nickel hin.

---

*) Briefliche Mittheilung.

) Die betreffende Literatur findet sich zusammengestellt in dies. Zeitschr. **2, 470—474; **6**, 18—23, 340—349; **9**. 155.

***) Am. Journ. of Science and Arts vol. II (Juli 1871).

†) Diese Zeitschr. **9**, 155.

Die Wichtigkeit der Sache verlangt ein näheres Eingehen auf Lee's Arbeit, vorher jedoch ist noch über eine vor Kurzem von P. Weselsky*) ausgeführte Bestimmung des Atomgewichtes von Kobalt zu berichten. W. bediente sich zu derselben des Phenylammoniumkobaltcyanids und des Ammoniumkobaltcyanids. Diese beiden Verbindungen hinterlassen, wenn man die bei 100° C. getrocknete Substanz in einem Platinschiffchen zuerst im Luftstrome, dann im Sauerstoff- und zuletzt im Wasserstoffstrome glüht, chemisch reines Kobalt.

Mit Phenylammoniumkobaltcyanid wurden in vier Versuchen die Zahlen:

29,44, — 29,38, — 29,59, — 29,54

für das Atomgewicht des Kobalts erhalten. Mittel: 29,49.

Zwei Versuche mit Ammoniumkobaltcyanid ergaben:

29,46 und 29,55.

Mittel: 29,50.

Die vom Verfasser als Mittel aus allen 6 Bestimmungen berechnete Zahl ist:

29,48.

Die von Lee für Kobalt gefundene Zahl ist etwas höher, nämlich 29,55. Er verfuhr bei der Reindarstellung und Analyse seiner Kobaltverbindungen folgendermaassen:

Käufliches Kobaltoxyd wurde in einem grossen Porcellantiegel mit starker Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt und der Tiegel mit Inhalt in einem Muffelofen anfangs gelinde, dann längere Zeit zu schwacher Rothgluth erhitzt. Das erhaltene schwefelsaure Salz wurde aufgelöst und nach dem Filtriren zur Entfernung von Kupfer, Arsen etc. mit Schwefelwasserstoff behandelt. In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit wurde das vorhandene Eisen mittelst Chlorwassers oxydirt, dann liess man sie unter häufigem Umrühren 48 Stunden lang mit kohlensaurem Baryt in Berührung. Es gelang so Eisen und Mangan fast völlig abzuscheiden.

Das Filtrat wurde mit kohlensaurem Baryt in grossem Ueberschuss versetzt und hierauf leitete man Cyanwasserstoffgas ein, bis alles Kobalt in Kobaltidcyanbaryum $Ba_3 Co_2 Cy_6$ übergeführt war. Die Lösung dieses Salzes wurde dann mit Quecksilberoxyd gekocht, um sowohl das vorhandene Nickel, als $Ni Cy_2 Ba$, als auch die letzten Spuren von Eisen und Mangan fortzuschaffen. Nachdem endlich aus dem Filtrate das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt war, wurde die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung von Kobaltidcyanbaryum als chemisch rein angesehen.

Es wurden nun zunächst die wohl charakterisirten Kobaltidcyanverbindungen des Brucins und Strychnins durch Zersetzung der schwefelsauren Salze dieser Basen mit Kobaltidcyanbaryum und wiederholtes Um-

*) Ber. d. Berl. chem. Ges. 2, 592.

krystallisiren dargestellt. In diesen Salzen bestimmte Verfasser das Krystallwasser und den Procentgehalt an Kobalt. Letztere Bestimmung ward durch sorgfältiges Erhitzen des Salzes in einem Platintiegel, Verbrennen im Luft-, dann im Sauerstoffstrom und Reducirung des Kobalts im Wasserstoffstrom ausgeführt.

Zu einer zweiten Versuchsreihe wurde Purpureokobaltchlorid (Kobaltpentaminchlorid) verwandt und darin der Kobaltgehalt durch Verbrennen im Wasserstoffstrom bestimmt.

Um jeden Verlust zu vermeiden, bediente sich Verfasser eines Rose'schen Tiegels, der von oben erhitzt wurde.

I. Strychninsalz.

a) Wasserbestimmung:
gefunden 5,53 p. C. — die Formel

$Co_4\ Cy_{12}\ (C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4)_6\ H_6 + 16\ HO$, verlangt 5,57 p. C.

b) Kobaltbestimmung:

6 Bestimmungen lieferten für das Atomgewicht des Kobalts die Zahlen:

29,61, — 29,68, — 29,415, — 29,48, — 29,57, — 29,38. Mittel: 29,525 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,078.

II. Brucinsalz.

a) Wasserbestimmung:

3 Bestimmungen ergaben:

11,35, — 11,46 und 11,30 p. C. Mittel: 11,37 p. C., die Formel $Co_4\ Cy_{12}\ (C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8)_6\ H_6 + 40\ HO$, verlangt 11,39 p. C.

b) Kobaltbestimmung:

6 Bestimmungen lieferten für das Atomgewicht des Kobalts die Zahlen:

29,705, — 29,38, — 29,54, — 29,61, — 29,605, — 29,62. Mittel: 29,575 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,073.

III. Purpureokobaltchlorid (Kobaltpentaminchlorid.)

6 Bestimmungen ergaben für das Atomgewicht des Kobalts die Zahlen:

29,535, — 29,555, — 29,555, — 29,54, — 29,525, — 29,545. Mittel: 29,545 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,0073.

Das Mittel aus allen 18 Bestimmungen ist 29,55 für das Atomgewicht des Kobalts.

Bei der Reindarstellung und Analyse seiner Nickelverbindungen verfuhr Lee in folgender Weise:

Metallisches Nickel des Handels wurde in Salpeterschwefelsäure gelöst und die Salpetersäure durch Erhitzen verjagt. Das schwefelsaure Salz wurde in Wasser gelöst und die Spuren von Kupfer und Arsenik durch langes Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt. Im Filtrate oxydirte man das Eisen durch Brom und fällte es mit kohlensaurem Baryt. Das Kobalt wurde durch salpetrigsaures Kali entfernt und das Schwefelsaure Nickeloxydul in Kaliumnickelcyanür übergeführt, welches wiederholt

umkrystallisirt wurde. Nach viermaligem Umkrystallisiren enthielt dies Salz nur noch eine Spur von Kobalt.

Es wurden nun die Doppelcyanüre des Nickels mit Brucin und Strychnin dargestellt und dieselben in der beim Kobalt angegebenen Weise untersucht.

I. Brucinsalz.

a) Wasserbestimmung:
gefunden 5,738 p. C. — Die Formel

$Ni_6\ Cy_{12}\ (C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8)_6\ H_6 + 20\ HO$, verlangt 5,929 p. C.

b) Nickelbestimmung:

6 Bestimmungen ergaben für das Atomgewicht des Nickels die Zahlen:

28,96, — 28,99, — 29,10, — 29,01, — 28,895, — 28,99. Mittel: 28,99 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,0445.

II. Strychninsalz.

a) Wasserbestimmung:
gefunden 5,24 p. C. — Die Formel

$Ni_6\ Cy_{12}\ (C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4)_6\ H_6 + 16\ HO$, verlangt 5,45 p. C.

b) Nickelbestimmung:

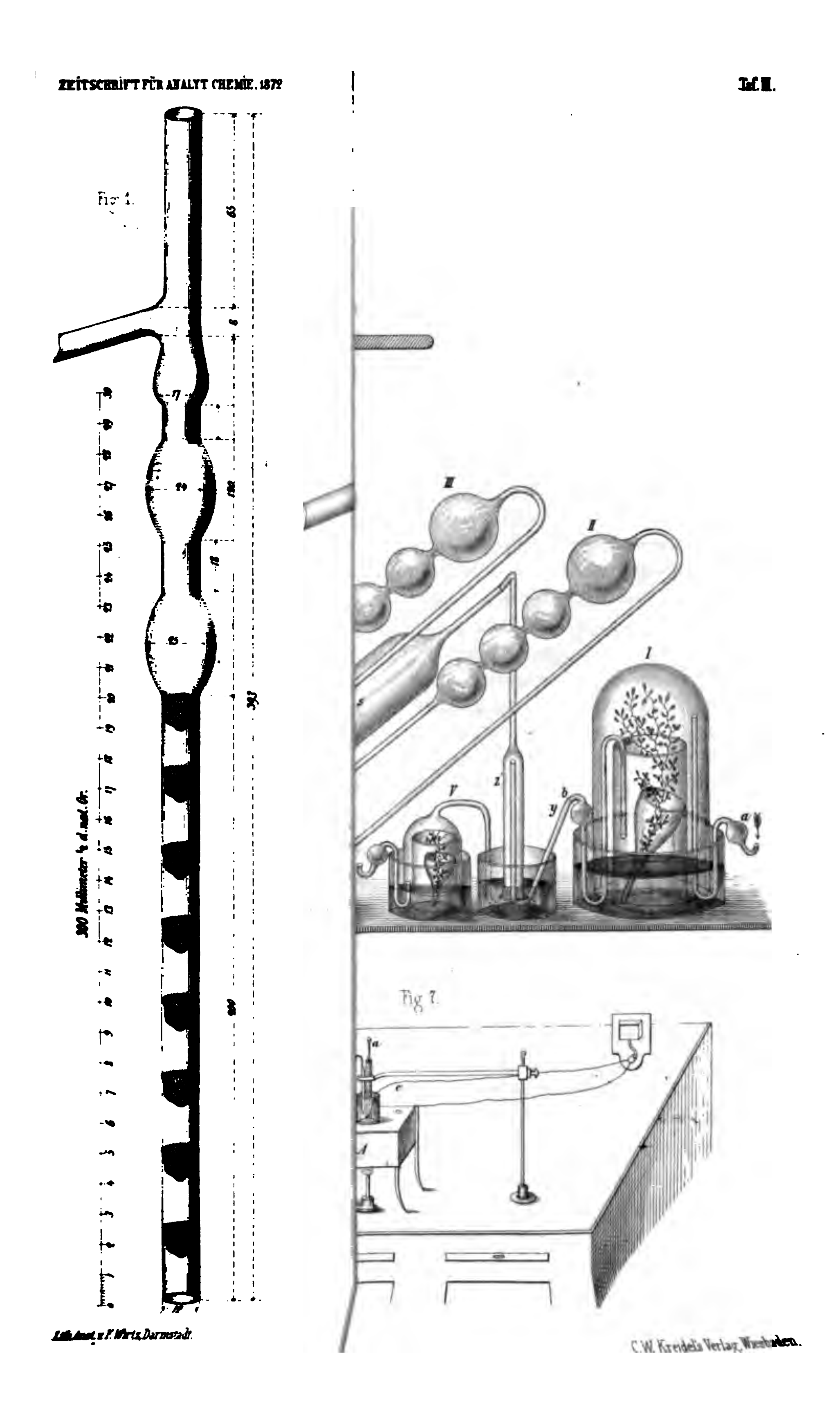
6 Bestimmungen lieferten für das Atomgewicht des Nickels die Zahlen:

29,075, — 29,105, — 28,99, — 29,075, — 28,86, — 29,02. Mittel: 29,02 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,0595.

Das Mittel aus allen Bestimmungen ergibt die Zahl 29,005 für das Atomgewicht des Nickels.

Zum Schlusse will ich noch einmal sämmtliche bis jetzt für die Atomgewichte von Kobalt und Nickel gefundenen Zahlen zusammenstellen:

	Kobalt:	Nickel:
Rothhoff	29,55	29,60
Erdmann & Marchand	—	29,10—29,30
Schneider	30,00	29,02
Marignac	29,42—29,51 29,36—29,42	29,20—29,5
Dumas	29,54	29,514
Russel	29,37	29,37
Sommaruga	29,965	29,013
Winkler	29,495	29,527
Weselsky	29,48	—
Lee	29,55	29,005



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.
C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.



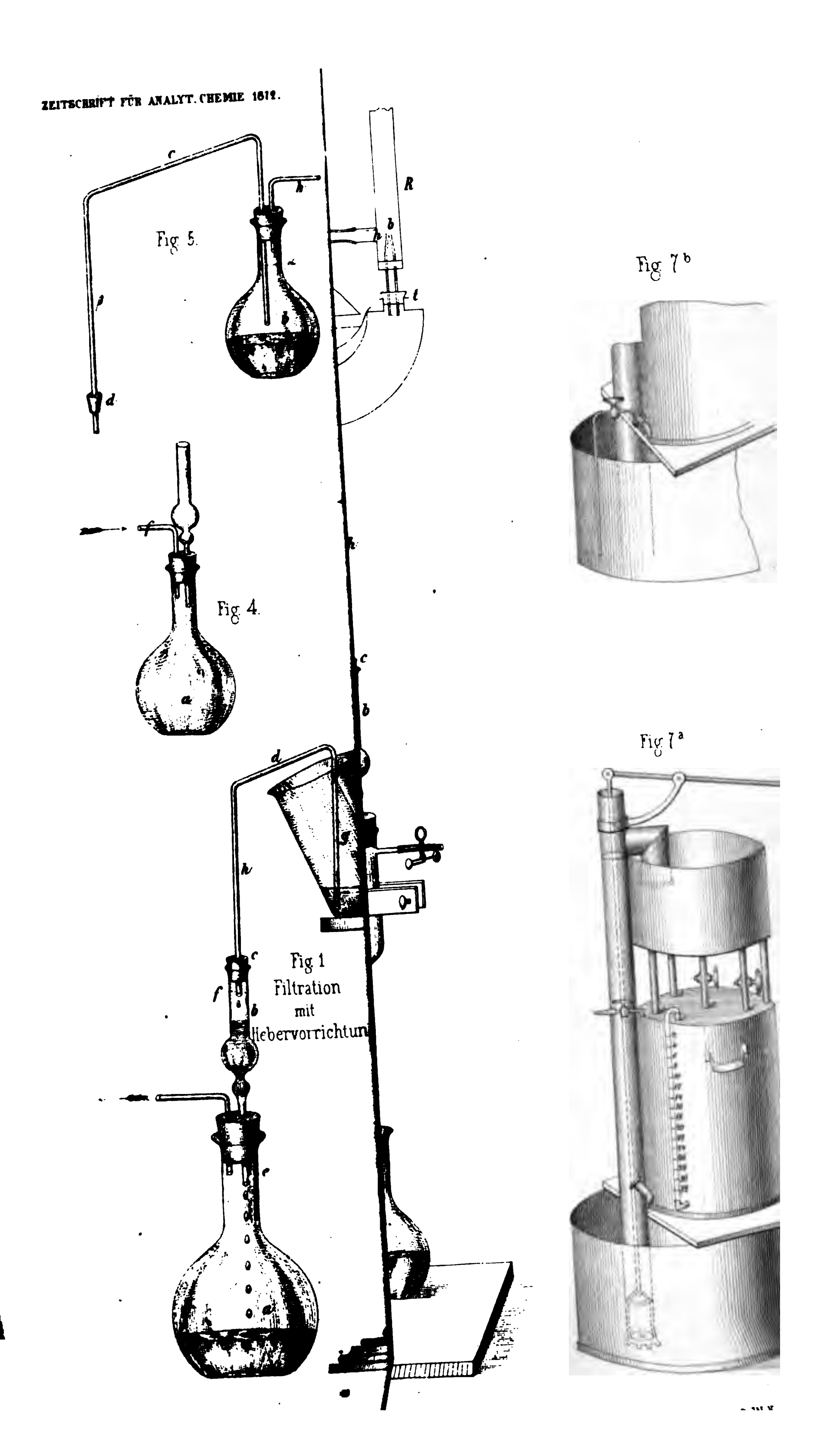


Fig. 5.
Fig. 4.
Fig. 1
Filtration
mit
Hebervorrichtun
Fig. 7 b
Fig. 7 a

Beiträge zur Analyse des Roheisens und Stahls.

Von

Dr. F. Kessler.

1. Bestimmung des Eisens.

Man findet vielfach die Ansicht verbreitet, eine directe Bestimmung des Gehaltes an reinem Eisen im Roheisen und Stahl sei überflüssig insofern, als, wenn die Mengen der Begleitbestandtheile bestimmt seien, sich die des Eisens aus dem Rest ergebe. Diese Ansicht wird einerseits durch den Mangel eines entsprechenden Bedürfnisses der Technik geduldet, andererseits durch den Umstand motivirt, dass man bislang noch nicht im Stande war, die Quantität des reinen Eisens durch irgend eine analytische oder Titrirmethode genau genug zu finden, um damit die Summe der Quantitäten der übrigen Bestandtheile in wünschenswerther Schärfe zu controliren. Gerade zu letzterem Zwecke halte ich die Quantitätsbestimmung des reinen Eisens in vielen Fällen für unumgänglich.

Wir besitzen allerdings mehrere Eisentitrirmethoden, welche gegenüber der mit erheblichen Fehlern behafteten sogenannten Chamäleonprobe sehr gute Resultate liefern und auch noch weiter verschärft werden könnten. Ich fand jedoch keine Veranlassung, die Anwendbarkeit jener auf meinen Zweck zu prüfen, da eine Methode älteren Datums, in ihren Grundzügen von mir schon 1855*) beschrieben und seitdem mit wesentlichen Verbesserungen versehen, hierfür mindestens so genaue Resultate gab, als ich hoffen durfte durch jene zu erreichen.

Das Princip derselben ist folgendes. In der salzsauren Lösung des Eisens wird das vorhandene Chlorid durch Zinnchlorür zu Eisenchlorür reducirt, das überschüssig zugesetzte Zinnchlorür durch eine reichliche Menge von Quecksilberchlorid in Zinnchlorid übergeführt, schliesslich das Ganze, ohne das entstandene Quecksilberchlorür abzufiltriren, durch Chromsäure titrirt.

*) Poggendorff's Annal. 95, 223—225.

Um genaue Resultate zu erlangen, wird also die Herstellung eines reinen Kaliumbichromats erfordert. Man hat vorgeschrieben, das durch Krystallisationen gereinigte Salz durch Schmelzen über freiem Feuer zu entwässern. Ich schmelze es aber in einem Glaskolben, welcher sich in einem Bade von geschmolzenem (rohem) Bichromat befindet, wobei dann wohl das äussere, aber nicht das innere Salz Sauerstoff entwickelt. Letzteres wird nach dem Ausgiessen und Zerfallen unter einem Exsiccator aufbewahrt.

Von diesem Salze stelle ich eine normirte Lösung, meistentheils 4,91 Gramm pro Liter, dar, benutze aber diese, abgesehen von vorläufigen Prüfungen, hier nur zur Beendigung des Titrirversuchs, während die Hauptquantität des zur Oxydation des Eisenchlorürs erforderlichen Bichromats abgewogen wird. Hierdurch entgehe ich dem Fehler, mit welchem das volumetrische Verfahren immer behaftet bleibt, wenn man — ausgenommen mit ganz speciellen Vorsichtsmaassregeln — relativ grosse Volumina bis auf kleine Bruchtheile des Ganzen genau bestimmen will.

Ich beendige ferner den Titrirversuch nicht mit dem Aufhören der Turnbullblau-Reaction, sondern mit dem Beginne derselben. Nachdem diese Reaction nämlich bei weiterem Zusatz von Chromatlösung verschwunden ist, übersättige ich mit 0,5 bis 1 CC. letzterer vollständig und probire nun mit einer Hülfs-Eisenchlorürlösung zurück, bis die Turnbullblau-Reaction wieder erscheint. Hierbei wird, weil das Erscheinen derselben bei geringen Eisenchlorürmengen Zeit erfordert, der Neutralitätspunct selbstverständlich überschritten. Es ist aber nicht nöthig, nach jedem Zusatz von ein oder zwei Tropfen abzulesen, sondern man kann, wenn man zu Anfang und Ende des Abtröpfelns abgelesen und nach gleichviel Tropfen immer eine Probe gemacht hat, den dem Neutralitätspunct entsprechenden Stand der Flüssigkeit durch Interpolation berechnen.

Um durch die grüne Farbe der Chromoxydlösungen weniger gestört zu werden, verdünne ich die Lösungen so, dass auf 200 bis 300 CC. 1 Gramm Eisen kommt. Da aber hierbei immer noch einige Unsicherheit herrschen könnte, so wiederhole ich die Endoperation mit der austitrirten Flüssigkeit ein- oder zweimal, d. h. ich füge von neuem 1 CC. Chromatlösung hinzu und titrire mit Eisenchlorür zurück. Auf diese Weise ergeben sich für jeden Versuch mehrere Daten, aus denen man das Mittel nimmt, welches, wenn es wenig von jedem einzelnen abweicht, eine erhöhte Garantie der Richtigkeit des Gesammtresultats bietet.

Ich werde hier derartige Wiederholungen der Endreaction kurz mit »repetirt« bezeichnen.

Ob und in wie weit die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, welche sich beim Auflösen des Roheisens und Stahls in Salzsäure bilden und in der Lösung resp. in den siliciumhaltigen Rückständen bleiben, selber Chromsäure reduciren, also die Resultate fehlerhaft machen, habe ich nicht näher untersucht, sondern diese möglichen Fehler von vorn herein dadurch umgangen, dass ich nur Stahlsorten, welche arm an Silicium waren, zu diesem Zwecke in Salzsäure löste, diese Lösungen aber demnächst so lange an der Luft erhitzte, bis sie den Geruch nach Kohlenwasserstoffen verloren hatten und eine erhebliche Menge des Eisenchlorürs in Chlorid übergegangen war, dann erst mit Zinnchlorür reducirte. Roheisen dagegen habe ich für diese Zwecke stets in Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft, den Rückstand geglüht, wenn nöthig wiederholt mit Salpetersäure benetzt und geglüht bis zur Zerstörung der Kohle, endlich die so zurückbleibenden völlig oxydirten Bestandtheile des Metalls in Salzsäure gelöst.

Die meisten der im Roheisen vorhandenen Metalle wie Mangan, Nickel, Kobalt beeinträchtigen die Anwendbarkeit dieser Methode nicht, erfordern also hier keine besondere Abscheidung. Anders verhalten sich Arsen, Antimon und Kupfer, von denen besonders letzteres als bisweilen in grösseren Mengen gegenwärtig zu berücksichtigen ist. Auf den ersten Blick scheint es, dass man in unserem Falle das Eisen einfach um die dem Kupfer äquivalente Menge zu hoch finden müsse, insofern beide Metalle von Zinnchlorür zu Chlorüren reducirt, diese von Quecksilberchlorid nicht verändert werden und dann aus der Chromsäure auf je 2 Atome Metall 1 Atom Sauerstoff aufnehmen. Doch lässt sich über diese Vermuthung durch den hier gewählten Indicator nichts mit Sicherheit entscheiden.

Wenn nämlich gegen Ende der durch Chromsäure vollführten Oxydation nur noch wenig Eisenchlorür vorhanden ist, reagirt dieses bei Gegenwart von Kupfer nicht mehr in normaler Weise auf Ferridcyankalium, sondern man erhält nach dem Verschwinden der Turnbullblau-Reaction mit Ferridcyankalium zuerst eine Zeit lang eine graue Färbung, später erst die rein gelbe, welche den Ueberschuss an Chromsäure anzeigt. Dasselbe Stadium der Unsicherheit hat man beim Zurücktitriren mit der Hülfs-Eisenlösung zu passiren.

Möglicherweise findet dabei folgende Umsetzung statt:

$$2\,CuCl_2 + FeCl_2 + K_3FeCy_6 = 3\,KCl + FeCl_3 + Cu_2FeCy_6.$$

Es empfiehlt sich also, wenn der Kupfergehalt des Eisens so gross ist, dass er auf die Eisenbestimmung einen merklichen Einfluss ausüben kann, denselben vorher durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. Nachdem dies selbstverständlich durch zweimalige Fällung und Vereinigung aller Filtrate geschehen ist, gelangt man zu einer schwefelwasserstoffhaltigen Eisenchlorürlösung und es bietet sich dann ein noch kürzerer Weg zur Eisenbestimmung mittelst Chromsäure dar.

Man lässt nämlich jene Lösung so lange an der Luft stehen, bis sie den Geruch des Gases fast verloren hat, oder aber entfernt dieses grösstentheils durch Kochen, mit Abhaltung der Luft durch Kohlensäure beim Erkalten. In jedem Falle setzt man darauf reichlich Quecksilberchloridlösung hinzu, wodurch Quecksilbersulfochlorid gebildet wird. Da letzteres eben so wenig als Quecksilberchlorür durch Chromsäure angegriffen wird, so ist von da ab das Verfahren gleich der ersten Modification.

Mehrmals habe ich auch die vom Kupfer befreiten Roheisenlösungen nach der ersten Modification titrirt. Hierzu wurden sie erst concentrirt und dann mit Zinnchlorür reducirt. Bei ein und demselben Material liefern beide Modificationen übrigens ganz übereinstimmende Resultate, wie die weiter unten angeführten Belege constatiren.

Um nun aus einem Titrirversuch die Menge des vorhandenen Eisens zu berechnen, ist es nothwendig das Aequivalent des Kaliumbichromats in Bezug auf Eisen zu kennen. Ich habe zwar schon früher, 1855,*) und 1861**) diese Grösse in Bezug auf Kaliumchlorat durch Versuche ermittelt; auch ist das Resultat, welches zur Zeit seiner Veröffentlichung dem damals angenommenen Atomgewichte des Chroms widersprach, durch die Correction des letzteren von Siewert***) später bestätigt worden. Demungeachtet schien es mir von Werth zu sein, eine Bestimmung dieses Aequivalents in directe Beziehung mit Eisen, oder wenigstens mit Eisenoxyd zu bringen.

Ich stellte deshalb möglichst reines Eisenoxyd aus oxalsaurem Eisenoxydul dar. Es enthielt eine geringe Verunreinigung von in Summa 0,21% Oxyden des Mangans, Nickels und Kobalts. Diese ist bei den in

---

*) Poggend. Ann. **95**, 204 ff.

) Daselbst **113, 134 ff.

***) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. **17**, 530.

folgendem angeführten Mengen von »Eisenoxyd« bereits in Abzug gebracht. Das Eisenoxyd wurde mit den seiner Hygroskopicität entsprechenden Vorsichtsmaassregeln abgewogen und mit reinem Bichromat nach der ersten Modification meiner Methode titrirt. Die einzige willkührliche Annahme, welche hierbei — in der Schlussberechnung — gemacht wurde, ist die, dass reines Eisenoxyd 70 % Eisen enthalte, resp. das Atomgewicht des Eisens = 56 sei.

1. Relation der beiden Hülfslösungen.

	Eisenchlorür CC.	erforderten	Chromsäure CC.	also 1 CC. Eisenchlorür äqu. Chromsäure
a.	16,83		9,35	0,555
b.	13,73		7,51	0,551
				Mittel 0,553

2. Relation der Hülfslösungen zum Eisenoxyde.

	Eisenoxyd Grm.	erforderten	Chromsäure CC.	und	Eisenchlorür CC.	in Summa äqu. Chroms. CC.	also 1 CC. Chroms. äqu. Eisenoxyd Grm.
a.	0,5269		53,17		0,29	53,01	0,00994
b.	0,5332		54,50		1,92	53,44	0,00998
							Mittel 0,00996

3. Relation des Kaliumbichromats zum Eisenoxyde.

	Kaliumbichromat Grm.	und	Eisenoxyd Grm.	erforderten	Chromsäure CC.	und	Eisenchlorür CC.	in Sa. äqu. Eisenoxyd Grm.	also 1 Kaliumbichromat äqu. Eisen.
a.	0,6328		0,9939		0,26		7,12	1,0306	1,1400
				repetirt	6,51		18,55	1,0313	1,1408
b.	1,2080		2,0220		5,27		0,00	1,9695	1,1413
				repetirt	13,61		14,80	1,9679	1,1403
				repetirt	20,03		26,41	1,9679	1,1403
c.	2,4010		3,9725		8,33		4,18	3,9125	1,1407
				repetirt	14,84		15,82	3,9118	1,1405
				repetirt	19,28		23,81	3,9126	1,1407
									Mittel 1,14055

Aus dieser Grösse berechnen sich:

das Oxydationsäquivalent des Kaliumbichromats = 49,098

das Molecül K_2 Cr_2 O_7 = 294,59

das Atom Chrom = 52,17

Letztere Grösse ergab sich in meinen frühesten Versuchen = 52,30; in den späteren 52,20, während sie damals allgemein = 53,40 ange-

nommen wurde. Siewert fand sie = 52,10. Man wird sich demnach sehr wenig von der Wahrheit entfernen, wenn man das Oxydationsäquivalent des Kaliumbichromats abgerundet = 49,1 setzt und eine Zehntel-Lösung aus 4,91 Gramm pro Liter bereitet.

In den folgenden Stahl- und Roheisensorten habe ich nun nach beiden Modificationen der eben beschriebenen Methode den Eisengehalt bestimmt. Ich führe der Kürze halber die auf Gramm Kaliumbichromat reducirten Volume der gebrauchten Lösungen an.

1. Englischer Gussstahl-Drehspahn von einer Walze aus dem Walzwerke Nachrodt bei Iserlohn.

a. 2,0075 Gramm, in Salzsäure gelöst, Mod. I. (mit Zinnchlorür)

	erforderten Kaliumbichromat Gramm abgewogen	aus Lösung	Summa	enthielten also Eisen Procente
	1,7040	0,0384	1,7424	98,993
	repetirt	0,03865	1,74265	99,008
	repetirt	0,0380	1,7420	98,971
			Mittel	98,991
b. 2,0145 Gramm nach Mod. II. (Schwefelwasserstoff)	1,7245	0,02425	1,74875	99,009
	repetirt	0,02390	1,74840	98,990
		0,02385	1,74825	98,981
			Mittel	98,993

Das Mittel aus allen 6 Versuchen ist also 98,992.

2. Wiener Stahl, Fabrik Müller. Naturhart, von sehr feinkörnigem Bruch. Erhalten durch Herrn Giese, Drahtzieher in Iserlohn, in dessen Fabrik dieser Stahl zu Zieheisen für feinen Draht anstatt der früher üblichen Rubine gebohrt wird. Untersucht wie oben gab Procente Eisen

nach Modification I.	nach Modification II.	Im Mittel aus 6 Versuchen
96,074	96,066	
96,056	96,021	
96,070	96,051	
96,067	96,046	96,057

3. Roheisen von einer rheinischen Hütte. In Masseln gegossen. Sehr zähe, von spiegeliger Textur, schlackenfrei. Durch Salpetersäure und Glühen oxydirt. Kupfer vorher abgeschieden.

nach Modification I.	nach Modification II.	Mittel aus 6 Versuchen.
81,26	81,21	
81,21	81,20	
81,26	81,23	
81,243	81,213	81,23

Die Analyse der übrigen Bestandtheile in diesen 3 Eisensorten mit der Eisenbestimmung zusammengerechnet ergab nun:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Eisen	98,992	96,057	81,23
Mangan	0,088	0,060	12,48
Kupfer	0,028	0,019	0,61
Schwefel	nicht best.	nicht best.	0,01
Phosphor	0,055	0,025	0,19
Kohlenstoff	0,808	3,788	3,95
Silicium	0,079	0,003	1,44
	100,050	99,952	99,91

2. Bestimmung des Mangans.

Die erheblichen Vortheile, welche die Titrirmethode gegenüber dem gewichtsanalytischen Verfahren gewährt, sind bis jetzt erst mit geringem Erfolge anzuwenden versucht worden auf die quantitative Bestimmung des Mangans. Allerdings gab Lenssen*) vor mehreren Jahren eine Titrirmethode des Mangans bei Gegenwart von Eisen; auch findet man in den meisten bezüglichen Werken erwähnt, es könne das Mangan aus der vom Eisen befreiten Flüssigkeit durch ein Hypochlorit als Dioxyd gefällt und als solches oxydimetrisch bestimmt werden. Jedoch hat die erste Methode sich nach einer durch Fresenius**) vorgenommenen Prüfung für relativ geringe Mangangehalte als so wenig genau erwiesen, dass ich mich zu weiteren Versuchen in dieser Richtung nicht veranlasst hielt, wohingegen die zweitgenannten Angaben bis jetzt eben nur Vorschläge sind, deren genaue Ausführbarkeit noch nicht durch Erfahrung bestätigt wurde.

Ich unternahm es daher von neuem, zu ermitteln, in wie weit es möglich sei, zunächst aus einer eisenfreien Flüssigkeit bekannte Manganmengen vollständig als Dioxyd ohne Beimengung oder gleichzeitige Bildung anderer Oxydationsstufen auszuscheiden, dann mit Benutzung der

*) Journ. f. prakt. Chemie **80**, 408.

) Diese Zeitschr. **3, 209.

festgestellten Methode die exacte Trennung des Eisens vom Mangan zu versuchen, endlich den Einfluss gleichzeitig vorhandener anderer Metalle zu prüfen.

Für diese Arbeiten liess sich in so fern ein sehr sicherer Ausgangspunct gewinnen, als es beim Mangan möglich ist, ein und dieselbe, fast rein durch den Handel zu beziehende Verbindung als Untersuchungsobject und Titrirsubstanz gleichmässig zu verwenden: das Kaliumpermanganat. Dieses muss bei seiner Reduction zu Oxydul genau $2^1/_2$mal so viel Sauerstoff liefern, als das daraus darstellbare Mangandioxyd.

Es war also nur nöthig, ein abgemessenes Volum einer beliebigen Kaliumpermanganatlösung zunächst auf Oxydul zu reduciren, dieses unter Umständen, welche bei vorausgesetzter Trennung vom Eisen leicht eingehalten werden können, in Manganoxyd zu verwandeln, letzteres auf ein gemessenes Volum einer Reductionsflüssigkeit wirken zu lassen und den Rest derselben durch die anfängliche Kaliumpermanganatlösung zurückzutitriren. Man ist demnach behufs Feststellung der Methode — volumetrisch richtig getheilte Gefässe vorausgesetzt — aller genauen Abwägung und der Rücksichtnahme auf das Atomgewicht des Metalls überhoben.

Als Reductionsmittels für den Schluss der Operation habe ich mich vorzugsweise des Antimonchlorids, nur in einigen Fällen der Oxalsäure bedient. Ersteres hat vor dieser den Vorzug, dass es in stark salzsaurer Lösung ohne Anwendung höherer Temperatur auf das Dioxyd, gleicherweise gegen Permanganat reagirt. Ferner lässt es sich zur Vergleichung des Titers der Permanganatlösung mit dem einer Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalt benutzen. So findet man eine feste Basis für das Ganze, da man das Kaliumbichromat in höherer Temperatur von anhängendem Wasser vollständig befreien kann, während die analoge Operation für die Oxalsäure als eine Krystallwasser haltende, andernfalls sehr hygroskopische Substanz immer etwas Missliches hat. Andererseits bietet sich mit Antimonchlorid einige Gefahr, bei unzureichender Menge desselben einen Theil des zu bestimmenden Sauerstoffs des Dioxyds durch Chlorentwickelung zu verlieren, was bei Oxalsäure mit Schwefelsäure nicht eintreten kann.

Um aber die Methode wenigstens noch nach einer anderen Seite zu stützen, habe ich schliesslich reines Manganoxydul dargestellt und hiermit den Titer der Permanganatlösung controlirt.

Indem nun das Mangan als Dioxyd durch Brom gefällt werden sollte aus Flüssigkeiten, die Chloride, Sulfate und Acetate der Alkalien nebst freier Essigsäure enthielten, stellte sich dieser Process als von mehreren Fehlerquellen beeinflusst dar. Die wesentlichste und am schwierigsten zu beseitigende bestand in einem wechselnden Gehalte des ausgeschiedenen Dioxyds an Oxydul. In verdünnten Flüssigkeiten unbemerkbar stieg die hierdurch für die Titrirmethode verlorene Manganmenge, sobald der Mangangehalt im Verhältniss zum Volum der Lösung eine gewisse Höhe erreichte und als die Flüssigkeit immer unmittelbar nach dem Zusatze des Broms zum Kochen erhitzt wurde, nicht selten bis auf $^1/_{20}$ des Ganzen. Vergleichende Versuche ergaben eine Verminderung des Fehlers, wenn man das Erwärmen während der Fällung unterliess — womit sich dieselbe freilich sehr verzögerte. Denselben Einfluss hatten Verdünnung überhaupt, Vermehrung des Gehaltes an Chlornatrium und Verminderung dessen an essigsaurem Natron, endlich auch der allmähliche Zusatz der Manganlösung zu einer, die zersetzenden Elemente enthaltenden Flüssigkeit — womit, ohne das Volum derselben zu steigern, auch bei grösseren Manganmengen das zur Oxydation kommende Metall sich wie bei geringen Manganmengen in verdünnter Lösung befand.

Ueberhaupt wurde als leitendes Princip anerkannt, die Entstehung des essigsauren Manganoxyduls zu beschränken, ohne sie jedoch ganz aufzuheben; insofern vorzugsweise dieses Salz einestheils so leicht in Basis und Säure zerlegt wird, andererseits aber zur Bildung des Dioxyds unumgänglich nöthig ist.

Es gelang ferner, den Oxydulgehalt des Niederschlags durch, nach dem Fällen vorgenommene, warme Digestion mit der Brom haltenden Flüssigkeit zu vermindern. Da aber hiervon das an den Wänden des Fällungsgefässes festhaftende und mechanisch kaum ablösbare nicht afficirt wurde, so musste dieses, nachdem der lose Niederschlag auf das Filter gebracht war, wieder gelöst und noch einmal mit Brom gefällt werden. Diese Verdoppelung des Fällungsprocesses war aber ohnehin erforderlich, als auch in den Filtraten kleine Mengen von Mangan als Permanganat (Sesquioxyd?) gelöst blieben, welche dann gemeinschaftlich mit jenen reducirt und wieder oxydirt wurden. Endlich wurde der fein vertheilte Niederschlag, um sein Durchgehen durch das Filter zu verhindern, nicht mit Wasser, sondern mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Natron gewaschen.

Andererseits zeigten sich, namentlich bei geringen Mangangehalten bemerkbar, Ueberschüsse in den Resultaten, wenn vor dem Filtriren das freie Brom durch Erhitzen nicht vollständig entfernt war, weil das Papier oder auch der Niederschlag selbst wohl diesen Körper fixiren. Auch musste das Auswaschen des Niederschlags länger fortgesetzt werden, als in den Waschwassern vorhandene oxydirende Substanzen sich durch die Jodkaliumstärke-Reaction zu erkennen gaben; insofern die Letztere durch das essigsaure Salz abgeschwächt wurde.

Ich komme nun zu der Trennung des Mangans vom Eisen, welche stets den oben erwähnten Operationen vorausgehen muss. Man hielt in dieser Beziehung lange Zeit hindurch die bekannte Methode mit essigsaurem Natron für völlig correct, bis meines Wissens zuerst durch Eggertz*) nachgewiesen wurde, dass hierbei nicht unerhebliche Mengen von Mangan — notorisch auch andere Metalle, als: Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt — mit niedergeschlagen werden. Eggertz verminderte diese Fehlerquelle zunächst dadurch, dass er, nachdem das Eisenchlorid bis an die Grenze des Gelöstbleibens neutralisirt ist, der sehr bedeutenden Masse von essigsaurem Natron etwas Salzsäure hinzufügt. Dann eliminirt er den Rest des trotzdem mitgefällten Mangans durch Auflösung des basischen Eisensalzes und Wiederholung der Operation. Da es aber in meinem Plane lag, die partielle Filtration anzuwenden, welche sich mit dem Eggertz'schen Correctionsverfahren nicht wohl vereinigen liess, so benutzte ich gern eine sich mir zufälligerweise darbietende Beobachtung; dass nämlich, wenn man zu einer, nach Eggertz neutralisirten, Eisenchloridlösung schwefelsaures Natron setzt und zum Kochen erhitzt, die Eisenlösung fast ohne Mitfällung von Mangan zerlegt wird, und dass dabei nur unbedeutende und für die vorliegende Methode einflusslose Mengen von Eisenoxyd in das Filtrat gelangen.

Nun war aber aus den, bei der Fällung des Dioxyds auftretenden, vorher besprochenen Fehlerquellen und aus der Art, wie sie beseitigt wurden, ersichtlich, wie leicht speciell bei dieser Gelegenheit das essigsaure Manganoxydul in Säure und Basis zerlegt werde; und lag die Vermuthung nahe, dass wenn man analog bei der durch essigsaures Natron bewirkten Fällung des Eisenoxyds die Entstehung jenes Salzes erschwerte man auch die Mitfällung von Manganoxydul verhindern könnte. Diese Vermuthung wurde durch die Versuche vollkommen bestätigt. In der

*) Wagner, Jahresber. 1867, p. 12. (Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1867, p. 187.)

That zeigte sich, dass beispielsweise 1 Grm. Eisen in obigem Zustande in 500 CC. Flüssigkeit durch 1 Grm.*) krystallisirtes Natriumacetat und 1 Grm. freie Essigsäure bei eben nur augenblicklichem Aufkochen vollständig ausgefällt wird und dass dabei selbst kaum grössere Mengen von Manganoxydul als durch die Fällung mittelst Sulfat mit niedergeschlagen werden.

Diese Erfahrung führte dann auch zur Einsicht, dass die Zerlegung durch Sulfat mit einer viel kleineren Menge dieses Salzes, als anfänglich gebraucht ward, bewirkt werden könne.

Die Methode erfordert demnach zu ihrer Ausführung folgende Hülfsmittel. Erstens an titrirten Lösungen:

a. Zehntel Permanganatlösung, enthaltend 3,16 Grm. reinen Kaliumpermanganats in 1 Liter.

b. Fünftel Antimonlösung, zu bereiten durch Lösung von 14,6 Grm. reinen Antimonoxyds in 300 CC. conc. Salzsäure und Verdünnung auf 1 Liter.

c. Zehntel Chromatlösung, herzustellen durch Lösung von 4,91 Grm. reinen Kaliumbichromats in Wasser und Verdünnung auf 1 Liter.

Da die reinen Substanzen ad a und b schwierig zu erhalten sind, so normirt man deren Titer am besten durch Vergleich mit c. Man titrirt ein bestimmtes Volum b unvollständig aus mit c und dann fertig mit a. Als Indicator dient die durch das Roth des Permanganats plötzlich eintretende Verdunkelung der bis dahin glänzend grünen Flüssigkeit, am besten wahrzunehmen, wenn dieselbe sich in einer weissen Porcellantasse befindet. Andererseits titrirt man dasselbe Volum b mit a bis zur lichten Röthung**).

Es erforderten z. B. 15 CC. Antimonlösung mit 15 CC. conc. Salzsäure und 100 CC. Wasser 28,91 CC. Chromat und 1,12 CC. Per-

*) Dies ist noch doppelt so viel als nöthig, um das noch vorhandene Eisenchlorid in Chlornatrium zu verwandeln, wenn — nach Gmelin — Eisenchlorid sein 14faches Aequivalent Hydrat gelöst zu halten vermag. Eggertz nimmt auf 1 Grm. Eisen 20 CC. gesättigte Acetatlösung und 1 CC. Salzsäure, also mindestens die zehnfache Menge unzersetztes essigsaures Natron.

**) Der umgekehrte Weg: Antimonoxyd durch Permanganat beinahe — und durch Chromat mit Eisenchlorür völlig zu titriren führt zu unrichtigen Resultaten wegen der in dem zweiten Processe vor sich gehenden inducirten Oxydation des MnO zu Mn_2O_3, welches letztere dann auch dem reducirenden Einflusse des FeO widersteht.

manganat; wiederholt 29,07 Chrom. und 1,02 Perm. Andererseits zweimal übereinstimmend 30,35 Perm.

Hiermit war

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ CC. Perm.} = \dfrac{28,91}{30,35 - 1,12} = 0,989 \\ \text{wiederholt} \\ 1 \quad « \quad « = \dfrac{29,07}{30,35 - 1,02} = 0,991 \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{im Mitel} \\ = 0,990 \text{ CC. Chrom.} \end{array}$$

Diese Permanganatlösung war bereitet aus schon 3,19 Grm. eines nicht ganz reinen Salzes; und da sie sich hiermit als noch um 1% zu schwach erwies, so wurden fernerhin immer 3,22 Grm. aus demselben Vorrath pro Liter gelöst. Diese Lösung ergab dann auf demselben Wege einen mit der Chromatlösung ganz gleichen Titer und hielt denselben auch unverändert, wenn sie an einem dunklen Orte aufbewahrt wurde. Die Antimonlösung, bereitet aus 15 Grm. eines vorräthigen officinellen Oxyds (anstatt 14,7 des reinen) hatte damit schon ihren richtigen Gehalt, der sich während eines mehrwöchentlichen Gebrauchs ebenfalls nicht veränderte.

Als specielle Reagentien kommen noch zur Anwendung Lösungen von kohlensaurem, schwefelsaurem und essigsaurem Natron, enthaltend 200 resp. 500 Grm. der krystallisirten Salze pro Liter, ferner verdünnte Acetatlösung, vor jedesmaligem Gebrauche aus der concentrirten durch Verdünnung mit dem 24 fachen Volum Wasser zu bereiten, concentrirte und verdünnte Salzsäure von 1,19 resp. 1,06 spec. Gew., verdünnte Essigsäure von 1,06, schwefligsaures Wasser und gesättigte Bromlösung.

Zur Ermittelung des Mangangehaltes in Roheisen oder Stahl bringe man 0,66 Grm. davon so in Lösung, dass Eisen genau als Chlorid, Mangan als Chlorür vorhanden seien. Die auf etwa 100 CC. verdünnte Flüssigkeit wird in einem Kolben mit Carbonatlösung (am besten aus einer eingeklemmten Ventilpipette zuzusetzen) neutralisirt, bis der Niederschlag sich auch nach starker Agitation nicht wieder löst. Alsdann fügt man tropfenweise verd. Salzsäure hinzu bis zur eben und nicht zu schnell erfolgenden Wiederlösung des letzteren. Ferner setzt man hinzu eine Mischung von 1,2 CC. concentr. Acetatlösung und 1,2 CC. Essigsäure — oder anstatt beider 3 CC. Sulfatlösung. Dann verdünnt man auf annähernd 300 CC., erhitzt zum Kochen, verdünnt nach dem Erkalten auf genau 300 CC. und filtrirt durch ein gegen Verdunstung geschütztes Faltenfiltrum.

Von dem Filtrate werden jetzt 250 CC., welche verhältnissmässig schnell abgelaufen sind (entsprechend 0,55 Grm. Substanz) zur Fällung

des Mangandioxyds abgezogen. Die letztere kann, wie in der Einleitung motivirt wurde, auf zweierlei Weise erfolgen.

A. Man bringt das ganze Volum in einen 600 CC. Kolben, setzt 150 CC. Wasser, 100 CC. Bromlösung und dann 2 CC. conc. Acetatlösung hinzu, nach einer Stunde noch 6, und nach wieder einer Stunde 12 CC. der letzteren, wonach unmittelbar das Erwärmen beginnnen kann.

B. Man bringt in den 600 CC. Kolben nur 150 CC. Wasser, 50 CC. Bromwasser und 20 CC. conc. Acetatlösung und setzt von den 250 CC. Manganlösung in Zwischenräumen von einer halben Stunde ungefähr je 50 CC. zu jener Flüssigkeit, beim drittenmale auch noch 50 CC. Bromwasser und beginnt mit dem Erwärmen eine halbe Stunde nach dem Zusatze der letzten Portion.

Beträgt der Mangangehalt nur 3% oder weniger, so kann man mit Uebergehung dieser Weitläufigkeiten sogleich alles mit einander vermischen und nach etwa einer Stunde erwärmen.

Nachdem durch Erwärmen im Wasserbade Farbe und Geruch des Broms völlig verschwunden sind, bringt man den losen Niederschlag auf ein Filtrum von 10 Cent. Durchmesser, erhitzt das Filtrat zum Kochen, löst unterdessen das in dem Fällungsgefässe festsitzende mit einigen Tropfen schwefliger Säure und bringt es mittelst des abgekochten Filtrats in das Kochgefäss zurück, wo man eine etwa noch zurückbleibende Trübung oder Färbung durch weiteren Zusatz von schwefliger Säure beseitigt, dann mit Zufügung von 50 CC. Bromwasser die Flüssigkeit bis zum Austreiben des Broms kochen lässt. Die hierbei sich bildende relativ geringe Menge von Niederschlag fügt man zu dem ersten und wäscht sodann mit verd. Acetatlösung aus, etwa doppelt so lange als die Filtrate noch auf Jodkaliumstärke reagiren. Hierzu reichen im Ganzen 250 CC. Waschwasser völlig aus.

Hierauf wird das Filtrum nebst Niederschlag in eine weisse Porcellantasse von etwa 250 CC. Capacität gelegt und darin je nach der Manganmenge mit 5, 10 oder 15 CC. Antimonlösung übergossen. Das gewählte Volum muss hinreichend sein, um bei nachherigem Zusatz von concentrirter Salzsäure das Mangandioxyd völlig zu reduciren. Es geht aber auch schon, wenn man den Niederschlag mit der Reductionsflüssigkeit allein gehörig zerrührt, bei hinreichender Menge der letzteren die Reduction so weit vor sich, dass die ganze Masse nur noch schwach braun gefärbt bleibt. Andernfalls erhält sich die schwarze Farbe des unreducirten Dioxyds, aber ohne dass eine Chlorentwickelung zu befürchten ist.

Nachdem also jene Erscheinung eingetreten ist, setzt man 15 CC. conc. Salzsäure hinzu, digerirt die Filterstücke, bis keine Spur unzersetzten Niederschlags mehr sichtbar ist, verdünnt mit 100 CC. Wasser und titrirt mit Permanganatlösung bis zur eben eintretenden, etwa 10 Secunden anhaltenden Röthung.

Zur Versicherung der ersten Beobachtung kann man zu der Flüssigkeit noch einmal weitere 5 CC. Antimonlösung setzen und zurücktitriren.

Ist nun das Volum Permanganatlösung, welches das gewählte Volum Antimonlösung für sich unter ganz gleichen Bedingungen erforderte, bekannt, so wird die Differenz zwischen diesem und dem zum Zurücktitriren erforderten Volum dem entstandenen Mangandioxyd oxydationsäquivalent oder es entspricht 1 CC. richtiger Zehntel-Lösung 0,5 % Mangan, und bei Ablesung auf 0,05 CC. wird der Mangangehalt in Vielfachen von 0,025 % notirt werden.

Wünscht man bei geringerem Mangangehalte des Eisens denselben auf kleine Grössen genau zu erhalten, so verfünffacht man alle Quantitäten, concentrirt aber die 1250 CC. Filtrat vor der Manganfällung auf $^1/_4$ Volum, wobei sich, falls man das Eisen mittelst Sulfat abgeschieden hatte, noch etwas basisches Eisensalz absetzt, welches entweder als solches abzufiltriren ist, oder nebst dem ganzen übrigen Eisengehalt der Flüssigkeit durch einige Tropfen essigsaures Natron und Kochen völlig unlöslich gemacht werden kann. 1 CC. Permanganat ist dann = 0,1 % Mangan und der Gehalt wird in Vielfachen von 0,005 % notirt.

Als Belege führe ich zuerst 6 Reihen von je 4 Versuchen mit je doppelter Austitrirung an. Sie sind der Zeit nach zuletzt und zwar genau nach der oben gegebenen Vorschrift angestellt. Zu den ersten drei Reihen (Vers. 1—12) diente als Originalsubstanz die Zehntel Lösung von Kaliumpermanganat. Es wurden bei Vers. 1—4 abgemessen 5, 15, 35, 65 CC. derselben, ohne Zumischung von Eisen; das Mangan durch tropfenweisen Zusatz schwefliger Säure auf Oxydul reducirt, dann mit Zufügung von je 5 Grm. Chlornatrium (zur Analogie mit der bei der wirklichen Manganbestimmung resultirenden Flüssigkeit) jedes Object auf 400 CC. verdünnt und mit der Fällung des Dioxyds durch Brom u. s. w. vorgegangen. In jedem dieser Versuche kam so viel Mangan zur Fällung, wie in dem unterstehenden, analogen der zweiten und dritten Reihe (abgesehen von dem kleinen Mangangehalte des zugesetzten Eisens); daher die Beträge von 1, 3, 7 und 13 % Mangan auch hier als Norm angenommen sind.

In Vers. 5—12 wurde ausserdem benutzt eine Chlorür-Lösung von 22 Grm. feinem «Claviersaitendraht» pro Liter. Dieses Eisen enthielt (das scheinbar als Mangan reagirende Kobalt eingerechnet) nach zwei Doppelversuchen mit 3,3 Grm. Substanz dreimal 0,055 und einmal 0,050, im Mittel also 0,054% Mangan.

Es wurden vermischt			entsprechend 0,66 Grm. Eisen von ca. 5% Metalloidgehalt und	
zu Vers. Nr.	Permang. CC.	Eisenlös. CC.	% Mangan	% Eisen.
5 u. 9	6	28,2	1,051	94
6 u. 10	18	27,6	3,050	92
7 u. 11	42	26,4	7,048	88
8 u. 12	78	24,6	13,045	82

Diese Mischungen wurden, um alles Eisen in Chlorid zu verwandeln, unter Zusatz passender Mengen chlorsauren Kalis zur Trockne verdampft, die Rückstände in Salzsäure gelöst und dann nach Vorschrift verfahren. Bei Vers. 5—8 wurde die Fällung des Eisens durch Sulfat, bei Vers. 9—12 durch Acetat und Essigsäure vollzogen.

Zu den drei folgenden Versuchsreihen (Vers. 13—24) diente als Originalsubstanz eine Lösung von Manganchlorür, erhalten durch Lösen von 1,42 Grm. reinen Oxyduls, dessen Darstellungsweise ich im Anhang gebe, in möglichst wenig Salzsäure, auf 1 Liter verdünnt. Da diese Lösung im Gehalte an Mangan genau gleich der Zehntel Permanganatlösung war, so braucht nur gesagt zu werden, dass bezüglich der davon genommenen Quantitäten alles den Versuchen der drei ersten Reihen entsprach. Ferner aber diente, um das Abdampfen zu ersparen, als Eisenzusatz eine Chlorid-Lösung desselben Gehaltes wie die vorige; so dass nach der Mischung und Verdünnung jedes Objectes auf 100 CC. sofort mit der Neutralisation durch Carbonat begonnen werden durfte.

Die Versuche mit Permanganat wurden immer am Tage nach dem Anfang beendigt; und da der Titer der Permanganatlösung in 14 Tagen keine bemerkbare Veränderung erlitt, so war er gewiss von einem zum andern Tage derselbe geblieben. Dagegen wurden die Manganniederschläge der Versuche 13—24 aufgesammelt und dann an einem Tage titrirt, wo durch eine Vergleichung mit einer Zehntel Chromatlösuug der Titer der Permanganatlösnng als genau «Zehntel» ermittelt war.

Als einzig übriger Unterschied zwischen den einzelnen Versuchen ist nur noch zu bemerken, dass die Manganfällung bei Vers. 1—20 nach der Modification A, (allmählicher Zusatz des essigsauren Natrons) und

nur bei Vers. 21—24 nach B, (allmählicher Zusatz der Manganlösung) bewirkt wurde.

Endlich muss, um die sonst scheinbar übergrosse Schärfe der Ablesung zu erklären, noch gesagt werden, dass die zum Abmessen aller Volumina von Permanganat und Manganchlorürlösung gebrauchte (Ventil-) Bürette eine Zehntel Centimeter Lineartheilung hatte und zwar von 0 (unten) bis 30 (oben) genau 30 CC. fasste, aber in den Zwischenräumen nach folgender auf genaue Aichung basirter Interpolationstabelle corrigirt werden musste.

Centimeter Linear-	entsprachen Cubik-	Diff. für 1 CC.
30	30,00	
		1,02
24	23,88	
		1,01
18	17,82	
		1,00
12	11,82	
		0,99
6	5,88	
		0,98
0	0,00	

Wenn also auch nur bis 0,5mm genau abgelesen wurde, so sind doch vermittelst der Interpolation alle möglichen Vielfache von 0,01 Cubik-Centimeter als beobachtet angeführt.

Die Antimonlösung wurde aus einer 5 CC. Vollpipette abgemessen.

Der Kürze wegen theile ich nur die Beobachtungsdetails eines beliebigen Versuchs No. 23 als Beispiel mit.

Manganchlorürlösung abgemessen 30—0 und 30—18,2 Linear-, Summa 42 CC, dazu 26,4 CC. Eisenchloridlösung. Von diesem Gemenge kamen nach der Filtration des Eisenniederschlags $^5/_6$ zur Manganfällung.

In 15 CC. conc. Salzsäure und 100 CC. Wasser erforderten

Antimonlösung	Permanganatlösung Linear-Centim.		Cub.-Cent.
die ersten 5 CC.	30,00—20,10	=	10,06
« zweiten 5 «	20,10—10,10	=	10,00
« dritten 5 «	30,00—20,15	=	10,01
« vierten 5 «	20,15—10,15	=	10.00.

Das erhaltene Mangandioxyd erforderte mit

	Antimonlösung CC.	Permanganatlösung Linear-Centim.	Cub.-Cent.
a.	10	30,00—24,05 =	6,07
b.	+ 5	30,00—14,05 =	16,03

Hiernach Oxydationsäquivalent des

	Dioxyds in CC. Permanganatlösung	% Mangan gefunden	Mittel
a.	20,06— 6,07 = 13,99	6,995	7,008
b.	30,07—16,03 = 14,04	7,020	

In der nun folgenden Uebersicht der Versuche sind ausser den Differenzen zwischen Voraussetzung und Resultat auch noch die zweiten Differenzen zwischen der Differenz eines Versuchsresultats ohne Eisen und der des entsprechenden mit Eisen angegeben. Letztere drücken so nahe wie möglich die durch den Eisenniederschlag absorbirten Manganmengen aus.

Originalsubstanz:		Kaliumpermanganat.				Manganoxydul.			
		(1)	(2)	(3)	(4)	(13)	(14)	(15)	(16)
Ohne Eisen	Angewendet	1,000	3,000	7,000	13,000	1,000	3,000	7,000	13,000
	Gefunden	1,015	3,035	6,990	12,970	0,985	2,990	6,970	12,970
		1,020	3,010	7,005	12,985	0,990	2,965	6,995	12,970
	Mittel	1,018	3,023	6,998	12,978	0,988	2,978	6,983	12,970
	Differenz	+0,018	+0,023	−0,002	−0,022	−0,012	−0,022	−0,017	−0,030
		(5)	(6)	(7)	(8)	(17)	(18)	(19)	(20)
Mit Eisen Trennung durch Sulfat.	Angewendet	1,051	3,050	7,048	13,045	1,051	3,050	7,048	13,045
	Gefunden	1,050	3,025	6,990	12,970	1,035	3,015	6,970	12,995
		1,055	3,035	7,025	12,990	1,040	3,015	7,020	12,970
	Mittel	1,053	3,030	7,008	12,980	1,038	3,015	6,995	12,983
	Differenz	+0,002	−0,020	−0,040	−0,065	−0,013	−0,035	−0,058	−0,062
Differenz gegen «ohne Eisen»		−0,016	−0,043	−0,038	−0,043	−0,001	−0,013	−0,041	−0,032
		(9)	(10)	(11)	(12)	(21)	(22)	(23)	(24)
Mit Eisen Trennung durch Acetat.	Angewendet	1,051	3,050	7,048	13,045	1,051	3,050	7,048	13,045
	Gefunden	1,060	3,040	7,020	12,970	1,035	3,040	6,995	12,995
		1,065	3,015	7,020	12,970	1,065	3,040	7,020	12,995
	Mittel	1,063	3,028	7,020	12,970	1,050	3,040	7,008	12,995
	Differenz	+0,012	−0,022	−0,028	−0,075	−0,001	−0,010	−0,040	−0,050
Differenz gegen «ohne Eisen»		−0,006	−0,045	−0,026	−0,053	+0,011	+0,012	−0,023	−0,020

Der durchschnittliche Ausfall dieser Versuche zeigt, dass sowohl bei der Fällung des Eisenoxyds als bei der des Mangandioxyds kleine Mengen von Manganoxydul mit niedergeschlagen wurden, welche mit steigendem Mangangehalt absolut zu-, relativ aber abnehmen. Mag man aber diese Grösse in dem einen oder dem andern Sinne auffassen, so ist sie doch von so geringem Belang, dass sie für die Praxis kaum ins Gewicht fallen kann. Ferner erweist sich die Eisenausscheidung durch Acetat, wenn man mit diesem Salze so sparsam, wie vorgeschrieben, verfährt, als eben so genau wie die durch Sulfat.

Um nun die Schärfe der Trennung und Bestimmung des Mangans auch bei Gehalten unter 1 % zu untersuchen, wurde eine constante Menge einer Eisenchloridlösung von 3,3 Grm. Eisen- und nicht bekanntem Mangangehalt mit, der Reihe nach, 0, 6, 18 und 60 CC. einer gegen die obige 4 mal verdünnteren Manganchlorürlösung, enthaltend also 0,275 Grm. Mangan pro Liter, gemischt und dann im Allgemeinen nach der oben beschriebenen Modification für kleine Mangangehalte, jedoch unter Anwendung überflüssig grosser Natriumsulfatmengen — 30 Grm. Salz für jede Probe — und durch Fällung des Eisens aus 750 CC. Flüssigkeit mit Benutzung von 625 CC. Filtrat untersucht.

Bei Vers. 25—28 wurde nur das sich beim Eindampfen abscheidende basische Eisensalz durch Filtration — bei Vers. 29—32 der ganze Eisengehalt des Filtrats durch Kochen mit etwas essigsaurem Natron und vollständiges Auswaschen des Niederschlages beseitigt.

Angewendet % Mangan	0,000	0,050	0,150	0,500
	(25)	(26)	(27)	(28)
Gefunden	0,070	0,122	0,222	0,544
	0,070	0,118	0,216	0,556
	(29)	(30)	(31)	(32)
	0,069	0,114	0,210	0,544
	0,063	0,111	0,215	0,549
Im Mittel	0,068	0,116	0,216	0,548
Differenz	+ 0,068	+ 0,066	+ 0,066	+ 0,048

Zur Controle wurden nur einmal 10 und dann 50 CC. der Manganchlorürlösung ohne Zumischung von Eisen nach der Methode titrirt und im Mittel 0,103 resp. 0,500 % Mangan gefunden, wonach der relative Titer dieser und der Permanganatlösung sich als richtig erwies. Da nun die Versuche 25 und 29 den Mangangehalt des zugesetzten Eisens = 0,068 % ergaben, so stellten sich die Resultate folgendermassen:

	(26. 30)	(27. 31)	(28. 32)
Angewendet % Mangan	0,118	0,218	0,568
Gefunden «	0,116	0,216	0,548
Differenz «	— 0,002	—0,002	—0,020

Somit liefert die Methode die Resultate auch bei geringen Mangangehalten mit unbedeutendem Fehler.

In den folgenden Versuchen wurde die Anwendbarkeit der Oxalsäure anstatt des Antimonoxyds als Reductionsmittel für Mangandioxyd untersucht. Diese Versuche sind älteren Datums und für höhere Mangangehalte mit grösseren constanten Fehlern behaftet als No. 1—4, indem die Fällung des Dioxyds erfolgte aus 150 CC. ursprünglicher Flüssigkeit und sofortiger Zumischung von 30 CC. conc. Acetatlösung und 30 CC. Bromwasser. Während dann, nach 2stündigem Warten, mit dem Erwärmen u. s. w. wie bei Vers. 1—4 im Allgemeinen verfahren wurde, reducirte ich bei Vers. 33—36 die abgemessene Permanganatlösung mit Salzsäure und Oxalsäure, neutralisirte dann, fällte mit Brom und titrirte mit Oxalsäure. Die Vers. 37—40 unterschieden sich von den vorigen nur dadurch, dass mit Antimonchlorid titrirt wurde. In Vers. 41—44 endlich wurde die Original-Permanganatlösung mit schwefliger Säure reducirt und das Mangandioxyd mit Antimonchlorid titrirt. Da die verschiedenen Versuchsreihen keine charakteristische Abweichung bezüglich der angewendeten Reagentien erkennen lassen, so nehme ich nur das allgemeine Mittel aus jeder Verticalcolumne.

Angewendet % Mangan	1,000	3,000	7,000	13,000
Gefunden Vers. 33—36	0,995	3,015	6,905	12,870
(red. C_2O_3, titr. C_2O_3)	0,975	3,010	6,870	12,845
« « 37—40	0,995	5,045	6,915	12,885
(red. C_2O_3, titr. $SbCl_3$)	1,010	3,020	6,925	12,910
« « 41—44	1,020	2,970	6,905	12,835
(red. SO_2, titr. $SbCl_3$)	1,025	2,945	6,900	12,860
« im Mittel	1,004	3,001	6,903	12,868
Differenz	+0,004	+0,001	—0,097	—0,132

Während man aus vorstehenden Versuchen die Grösse der Fehler ermessen kann, denen man ausgesetzt ist, wenn man es vorziehen sollte, auf diesem Wege, der in der That weniger umständlich als die ursprüngliche Vorschrift ist, das Mangan zu fällen, sprechen sich die folgenden

aus über den verschiedenen Einfluss, welchen die Fällung des Eisens durch Sulfat gegenüber der durch Acetat ausübt in einem Falle wo man beide Salze in grossem Ueberschuss, wie dies ja bezüglich des Acetats in Laboratorien vielfach gebräuchlich ist, anwendet.

Die Originalsubstanz war Permanganatlösung, von welcher und von der Eisenchlorürlösung so viel abgemessen wurde, als einer supponirten Roheisenmenge von 1,1 Grm. entsprach. Die Fällung des Eisens erfolgte aus 300 CC. Flüssigkeit, mittelst 15 Grm. Natriumsulfat, resp. 15 Grm. Natriumacetat. Von dem Filtrate kamen 150 CC. wie bei Vers. 33—44 zur Manganfällung. Der Mangangehalt des sehr feinen Eisendrahts betrug nur 0,035 %. Der Kürze wegen führe ich nur die Mittelresultate an, welche in Betreff der Fällung durch Sulfat gezogen sind aus je einem Versuch mit einfacher — und zwei Versuchen mit doppelter Austitrirung, also aus je 5 Daten. Bei der Fällung durch Acetat wurde je ein Versuch mit Repetition angestellt.

Angewendet % Mangan	1,033	3,032	7,031	13,029
Gefunden bei Trennung durch conc. Sulfat.	(45) 1,012	(46) 2,984	(47) 6,894	(48) 12.837
Differenz	— 0,021	—0,048	—0,137	—0,192
Differenz gegen «ohne Eisen» siehe Vers. 33—44	— 0,025	—0,049	—0,040	—0,060
Gefunden bei Trennung durch conc. Acetat	(49) 0,823	(50) 2,433	(51) 6,063	(52) 11,835
Differenz	0,210	0,599	0,968	1,194
Differenz gegen «ohne Eisen»	—0,214	—0,600	0,871	—1,062.

Vergleicht man die zweiten Differenzen der Vers. 45—48 mit den entsprechenden von Vers. 5—8, auch 17—20; dann die von Vers. 49—52 mit denen von Vers. 9—12, auch 21—24, so erscheint die Vergrösserung des Fehlers bei der Fällung des Eisens mittelst Sulfat durch bedeutende Vermehrung des Fällungsmittels kaum bemerkbar, während die gleiche Vermehrung des Acetats einen um so entschiedeneren Einfluss ausübt.

Es ist endlich noch der Einfluss fremder Metalle bei der Fällung des Mangans als Dioxyd zu untersuchen, da es ja möglich wäre, dass z. B. Kupfer, Nickel und Kobalt, wie sie sicherlich in den Niederschlag eingehen, dies als höhere Oxydationsstufen thäten und so den Mangan-

gehalt scheinbar erhöhen würden. Da dieselben meistentheils nur in geringer Menge als Begleiter des Eisens auftreten, mischte ich den bezüglichen Proben immer nur so viel Metall bei, als einem Mangangehalt von 1% äquivalent war, so dass, falls das fremde Metall als Dioxyd einträte, der Mangangehalt um 1% — wenn als Sesquioxyd, um 0,5% zu hoch gefunden wurde.

Untersuchungsobject war eine Manganchlorürlösung wie bei Vers. 13—16; die Fällung geschah aber unter denselben Bedingungen wie bei Vers. 33—44. Da die drei ersten Reihen unter sich keine charakteristische Verschiedenheit zeigen, so ist nur das Mittel aus allen dreien mit dem aus der entschieden differenten Kobaltreihe verglichen worden.

Angewendet % Mangan.	1,000	3,000	7,000	13,000
Gefunden	(53)	(54)	(55)	(56)
Ohne Zusatz	1,060	3,015	6,870	12,895
	0,990	3,015	6,860	12,910
	(57)	(58)	(59)	(60)
Mit Zusatz von	1,005	2,980	6,980	12,910
je 0,00637 Grm. Kupfer	0,985	2,985	7,000	12,870
	(61)	(62)	(63)	(64)
Mit Zusatz von	1,035	2,990	6,970	12,895
je 0,0059 Grm. Nickel	1,015	2,965	6,940	12,910
Mittel aus den 3 Reihen	1,015	2,992	6,920	12,898
	(65)	(66)	(67)	(68)
Mit Zusatz von	1,290	3,370	7,350	13,445
je 0,0059 Grm. Kobalt	1,290	3,390	7,390	13,460
Mittel	1,290	3,380	7,370	13,453
Ueberschuss der Kobaltreihe	0,275	0,388	0,450	0,555

Bei Auflösung der Mangandioxyd-Niederschläge in Antimonchlorid und Salzsäure zeigten sich in allen Fällen die charakteristischen Färbungen concentrirter Lösungen der betreffenden Metalle, wogegen in den Filtraten durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff überall nur bei 1 und 3% Mangan erhebliche — bei 7% eine sehr schwache — bei 13% keine Schwärzung hervorgebracht wurde. Hieraus ergibt sich, dass diese drei

Metalle bei der Ausscheidung des Mangandioxyds unter diesen Umständen stets mitgefällt werden, aber erst vollständig, wenn etwa das zehnfache Aequivalent Mangan vorhanden ist.*) Mit Rücksicht darauf erweist dann die quantitative Untersuchung der Niederschläge, dass Kupfer und Nickel nur als Oxyde, Kobalt als Sesquioxyd in dieselben eingehen.

In der That wird man also nach der vorstehenden Methode den Mangangehalt des Eisens, nur wenn dasselbe kobalthaltig ist, zu hoch finden, um einen Betrag, welcher im äussersten Falle der halben Kobaltmenge äquivalent ist.

Anhang.

Ueber die Darstellung von reinem Manganoxydul.

Eine bei 60⁰ gesättigte und durch kalkfreies Papier filtrirte Lösung von Kaliumpermanganat wurde zu einer eben solchen von reiner Oxalsäure gebracht, welche mit Essigsäure versetzt und zum Kochen erhitzt war: in einem Verhältniss, das noch eine genügende Menge Oxalsäure ausser der sich mit dem Manganoxydul niederschlagenden unzersetzt blieb. Der entstandene Niederschlag von oxalsaurem Manganoxydul wurde in einer verschliessbaren Flasche mit so viel Wasser geschüttelt, dass nach dem Absetzen etwa $^2/_3$ der Höhe der Flüssigkeit abgezogen werden konnte. Diese Operation wurde 20 mal wiederholt, das oxalsaure Salz in einer Platinschale eingetrocknet, geröstet, und in einem Platinschiff in einer Platinröhre über einem Gebläse durch reinen und trocknen Wasserstoff reducirt.

Ich zerrieb das Manganoxydul mehrmals und wiederholte die letzte Operation; wonach es zwar eine lebhaft grüne Farbe erhielt, sich aber doch nicht ganz ohne schwache Bräunung in verdünnter Salzsäure löste. Diese Färbung verschwand aber sofort, wenn man eine mit Schwefligsäurewasser gefüllte Flasche einen Augenblick über der Lösung öffnete.

2 Grm. dieses Oxyduls, in Salzsäure gelöst, gaben nach der Ausfällung des Mangans durch Schwefelammonium, abzüglich des Rückstandes aus den Reagentien selbst 0,0015 Grm. Glührückstand, also 0,07% Verunreinigung. Ferner wurden 0,9456 Grm. desselben in Platingefässen

*) Eine Kobaltsulfatlösung, versetzt mit Natriumchlorid und Acetat, freier Essigsäure und Brom, nimmt beim Erwärmen eine dunkle Färbung an, ohne etwas auszuscheiden. Auf Zusatz einiger Tropfen Manganchlorürlösung bildet sich jedoch ein starker Niederschlag.

durch verdünnte reine Schwefelsäure in Sulfat verwandelt, dessen Gewicht innerhalb eines hinreichenden Temperaturintervalls von dem vollständigen Entweichen der überschüssigen Schwefelsäure bis zur beginnenden Rothglühhitze unverändert 2,0136 Grm. betrug. Das berechnete Gewicht, Mn = 55, S = 32, O = 16 gesetzt, wäre 2,0111 gewesen.

Hiernach war ich der Ueberzeugung, dass dieses Manganoxydul genügend rein sei, um es zu den obengedachten Controlversuchen anwenden zu dürfen. Mit dem von Schneider = 54 bestimmten Atomgewicht des Mangans würde freilich der zuletzt berichtete Versuch nicht in Einklang zu bringen sein.

Iserlohn, im Juni 1872.

Apparat zur Bestimmung von Gasen in Flüssigkeiten.

Von

E. Reichardt.

Die bis jetzt vorgeschlagenen und in Anwendung gebrachten Apparate zur Bestimmung der in Wasser gelösten Gase sind meistentheils wenig handlich und hindern durch die ausgesuchte Complication namentlich die allgemeine Verwendung, ohne gerade eine grössere Genauigkeit zu versprechen. Erst im 9. Jahrg. dieser Zeitschr. S. 364 ist ein neuer Apparat zu diesem Zwecke von Herbert Mc. Leod beschrieben, der, sinnreich eingerichtet, dennoch an den oben berührten Mängeln gleichfalls leidet.

Der einfachste Apparat, welcher schliesslich noch am Meisten gebraucht wird, besteht in der mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllten Flasche — Kochflasche u. s. w. — und die Gasleitungsröhre mündet direct unter Quecksilber in die Gasmessröhre. Bei dem Kochen wird natürlich Wasser übergetrieben, ersetzt das Quecksilber in der Gasmessröhre, tritt auch theilweise in die Quecksilberwanne über, so dass man die Gase stets über und mit Wasser in Berührung erhält und misst. Nach Beendigung des Versuches muss der Apparat sofort getrennt werden, um ein Uebersteigen von Quecksilber zu verhindern, ein Grund, den Versuch überhaupt früher zu beenden, und Sicherheit, dass alles Gas ausgetrieben, erhält man hierbei nicht.

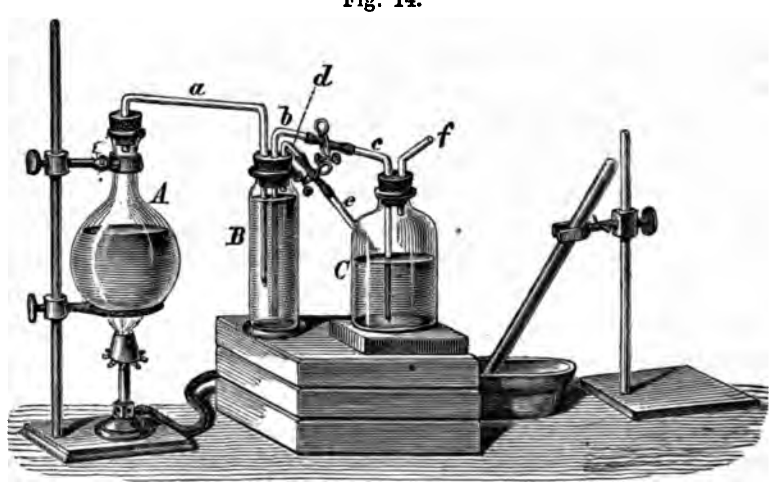
Bei dem aufgefangenen Gase tritt nunmehr die Schwierigkeit ein, dasselbe genauer zu prüfen. — Ein Fehler — und der Versuch muss nochmals wiederholt werden.

Bunsen hat in den gasometrischen Methoden den von Regnault gegebenen Apparat zum Auffangen, Messen und Prüfen der Gase aufgenommen, und gewiss ist derselbe empfehlenswerth, jedoch einer allgemeinen Verwendung tritt die Complication und der Preis entgegen.

Der hier beschriebene Apparat zeichnet sich durch Einfachheit und äusserst leichte Handhabung aus, befindet sich auch nunmehr fast 2 Jahre ununterbrochen bei mir im Gebrauche; die gewonnenen Resultate stimmen so gut überein, wie derartige Versuche sie überhaupt ergeben.

Zunächst habe ich bei dem Austreiben der Gase aus dem Wasser Quecksilber überhaupt umgangen, während die Messung sowohl, als Prüfung der Gasproben stets über Quecksilber ausgeführt werden; an und für sich ist es bei den bisher gebräuchlichen Methoden entweder unmöglich, ohne Wasser das Gas zu messen, da ersteres stets mit übergetrieben wird, oder man beendet den Versuch zu früh.

Fig. 14.



Flasche A enthält das zu untersuchende Wasser, sie fasst 1 Liter oder 100 Cubikcentimeter, je nach Bedürfniss, oder kann auch unmittelbar durch die betreffende Flasche Wasser — Sodawasser und dergl. — ersetzt werden; in letzterem Falle wird die Verbindung mit dem weiteren Apparate nur durch die bekannten Hähne mit Schraube und Wechselhahn herge-

gestellt. Der Haltbarkeit der Flaschen wegen geschieht dann das Erwärmen auch im Paraffinbade. Für gewöhnlich genügt eine gewöhnliche, vollständig angefüllte Kochflasche, deren Inhalt bestimmt wurde.

Flasche B dient als Gasometer und ist ein schmales, cylinderförmiges Gefäss mit 3fach durchbohrtem Stopfen versehen. In der einen Durchbohrung befindet sich Röhre a, deren längerer Schenkel in Flasche B bis etwa zu $^2/_3$ der Höhe derselben eingeht, der andere sehr kurze Schenkel endet in einem Kautschukstopfen, welcher auf Flasche A passen muss. Die zweite Durchbohrung enthält die nur rechtwinkelig gebogene Röhre b, deren längerer Theil bis fast auf den Boden von B reicht, der kürzere, äussere Theil steht durch Kautschukrohr und Quetschhahn mit Röhre c in Verbindung. In der dritten Durchbohrung befindet sich ein kurzes Stück gebogenes Glasrohr d, welches genau mit dem Stopfen in Flasche B abschneidet, der äussere Theil steht durch Kautschukrohr und Quetschhahn mit der wie gewöhnlich geformten Röhre e in Verbindung, welche die Gase in die nebengezeichnete Quecksilberwanne und unter die Gasmessröhre führt.

Flasche C von ca. $^1/_2$—1 Liter Inhalt hat einen 2fach durchbohrten Stopfen; in der einen Durchbohrung befindet sich ein winkelig gebogenes Glasrohr c, dessen längerer Theil fast bis zum Boden von Flasche C reicht, der kürzere Schenkel ist durch Kautschukrohr und Quetschhahn mit Flasche B, durch Rohr b, in Verbindung gesetzt. Die zweite Durchbohrung enthält ein kurzes umgebogenes Glasrohr f, dessen eines Ende unten mit dem Stopfen abschneidet; das äussere dient, wie die Handhabung des Apparates ergeben wird, dazu, um Druck durch Einblasen auf das innen befindliche Wasser auszuüben.

Bei dem Gebrauche wird Flasche A vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser angefüllt, B und C werden mit ausgekochtem und noch warmem, in geschlossenen Gefässen fast erkaltetem, destillirtem Wasser so gefüllt, dass C etwa nur zur Hälfte Wasser behält, wie die Figur deutlich angibt. Indem man nun bei f einbläst, füllt man sehr leicht Flasche B nebst den Röhren a und d—e mit Wasser an; ist der Zweck bei d—e völlig erreicht, so schliesst man den zwischen d und e befindlichen Quetschhahn und ebenso endlich den zwischen b und c befindlichen, wodurch auch Röhre a voll Wasser er- und gehalten wird. Nunmehr verschliesst man Flasche A mit dem Korke der Röhre a, der dadurch entstehende Druck wird leicht durch die Kautschukröhren, welche bei b—c

und d—e sind, ausgeglichen, sodann öffnet man Quetschhahn b—c und beginnt A zu erwärmen.

Die nunmehr ausgetriebenen Gase gehen durch a nach B, damit sie nicht durch b—c nach C mit entweichen können, ist Röhre a nicht so tief in B eingesenkt; die Gase sammeln sich in B, das als Gasometer dient, an, will man sie messen oder sonst prüfen, so öffnet man d—e und bläst bei f, wodurch sie unter die Gasmessröhre getrieben werden.

Das Aufsammeln des Gases in B und Uebertreiben in die Gasmessröhre kann jederzeit und in beliebigen Portionen geschehen, so dass zu verschiedenen Prüfungen eben so viele Theile verwendet werden können, deren Gasmengen allerdings einzeln zu messen und dann zusammen zu zählen sind.

Mittlerweile wird das Wasser in A immer wärmer, geräth endlich in lebhaftes Kochen, wodurch mehr und mehr davon übergetrieben wird, die Gase sammeln sich in B, das Wasser circulirt ungehindert in B u. C; sobald Abkühlung eintritt, das Feuer entfernt wird, füllt sich A von selbst durch Zurücksteigen des Wassers wieder an und zeigt deutlich, ob noch Gasreste verbleiben oder der Versuch völlig beendet ist. Zuletzt wird das Wasser in B auch kochend heiss, so dass etwa gebundenes Gas frei werden müsste.

Der Versuch kann jeden Augenblick unterbrochen oder ohne Aufhören bis zur Beendigung fortgesetzt werden, und bei einiger Aufmerksamkeit kann man in der Gasmessröhre das Gas allein auffangen, indem man vorsichtig das die Leitungsröhre füllende Wasser herausbläst und dann erst das Gas in die Röhre leitet. Die vollständige Entfernung der durch Kochen auszutreibenden Gase kennzeichnet gewöhnlich ein starkes Aufstossen der Flüssigkeit.

Die Versuche können rasch auf einander folgen und sind äusserst einfach in der Ausführung. Ueber die Genauigkeit derselben mögen einige Beispiele entscheiden, welche keineswegs besonders ausgewählt wurden.

Wasser der Röhrenleitung von Jena wurde direct derselben entnommen und ergab in 1 Liter an Gas:

22. Januar 1870.

I. 50,02 CC. II. 49,11 CC.

Das Gas bestand in 100 Vol.-Theilen aus:

	I.	II.
Sauerstoff	15,31	15,78
Stickstoff	35,32	37,67
Kohlensäure	49,37	46,55

Das Verhältniss von O:N ist bei I. wie 1:2,30, bei II. wie 1:2,38.

Dasselbe Wasser wurde am 30. Januar 1870 untersucht und ergab im Liter:

I. 42,48 II. 43,59 CC. Gas.

Das Gas bestand in 100 Vol.-Theilen aus:

	I.	II.	O:N
Sauerstoff	14,14	13,16	I. = 1:2,67
Stickstoff	37,83	39,23	II. = 1:2,90
Kohlensäure	48,03	47,61	

Die Differenzen beruhen hier theilweise auf der Kohlensäure, welche durch Zersetzung der Salze allmählich frei wird.

Wasser, aus dem Wasserkasten geschöpft, ergab im Liter folgende Gasmengen:

I. 53,20 II. 54,97 CC.

Das Gas bestand aus:

	I.	II.	O:N
Sauerstoff	14,75	14,57	I. = 1:2,30
Stickstoff	34,00	34,12	II. = 1:2,34
Kohlensäure	51,25	51,31	

Die Versuche sind stets parallel zu gleicher Zeit angestellt worden, um eben Controle augenblicklich zu haben und stimmen gewiss so gut, wie es bei derartigen Verhältnissen nur zu erwarten ist.

Ueber neutralen phosphorsauren Kalk, Darstellung und Löslichkeit desselben.

Von

E. Reichardt.

Um die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes in kohlensaurem Wasser zu beweisen, ist als Collegienversuch folgendes Experiment zu empfehlen:

Man verdünnt eine Lösung von Chlorcalcium in einem grossen Gefässe sehr stark mit Wasser; bei dem ersten Zusatz von wenig phosphorsaurem Natron entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher sich bei dem Umrühren wieder löst, wahrscheinlich durch den Gehalt des Wassers an Kohlensäure bewirkt. Ein stärkerer Zusatz von phosphorsaurem Natron gibt jedoch entsprechend auch phosphorsauren Kalk und leitet man nun sofort Kohlensäure ein unter Umrühren der Flüssigkeit, so löst sich der entstandene Niederschlag alsbald wieder auf. Erneuter Zusatz von phosphorsaurem Natron bewirkt wieder Niederschlag, weiteres Einleiten von Kohlensäure wieder Lösung, so dass man die lösende Wirkung der Kohlensäure wieder anschaulich vorführen kann.

Nach einigem Wiederholen der Operation beginnt jedoch eine bleibende Krystallisation, d. h. es entstehen immer rascher nach einander glänzende, flitternde Krystalle, welche man leicht sammeln, mit Wasser waschen und trocknen kann. Unter dem Mikroskope zeigen sich wohl ausgebildete schiefe rhombische Tafeln oder Bruchstücke derselben. Ueber Schwefelsäure getrocknet wurden sodann folgende analytische Resultate erhalten.

1,4645 Grm. der Krystalle lösten sich leicht in salpetersaurem Wasser auf, Chlor war nicht vorhanden. Die Lösung wurde auf 100 CC. verdünnt und in 20 CC. Phosphorsäure und Kalk bestimmt, d. h. der letztere zuerst mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, sodann die Phosphorsäure mit Talkerde-Mischung abgeschieden und wurden erhalten:

I. $CaO, CO^2 = 0{,}1700$ Grm. $= 32{,}52$ Proc. CaO und
$2\,MgO, PO^5 = 0{,}1890$ Grm. $= 41{,}27$ Proc. PO^5.

II. $CaO, CO^2 = 0{,}1680$ Grm. $= 32{,}12$ Proc. CaO,
0,2685 Grm. Substanz verloren bei schwachem Glühen 0,0695 Grm. Wasser $= 25{,}88$ Proc.

gefunden:	berechnet:
$CaO = 32{,}52 - 32{,}12.$	$2\,CaO = 32{,}56$
$PO^5 = 41{,}27$	$PO^5 = 41{,}28$
$HO = 25{,}88$	$5HO = 26{,}16$
99,67	100,00

$= 2\,CaO, HO, PO^5 + 4\,HO.$

Es ist dies dieselbe Verbindung, welche Boedeker schon früher erhalten hat aus sehr schwach mit Säure versetzter Mischung von Chlorcalcium und phosphorsaurem Natron.

Um das Verhalten gegen Wasser kennen zu lernen, wurde ein Theil

mit kohlensäurefreiem, durch längeres Kochen und Erkalten in geschlossenem Gefässe erhaltenem Wasser 24 Stunden unter öfterem Bewegen in Berührung gelassen und sodann die Lösung untersucht.

200 CC. der Substanz gaben 0,0608 Grm. Rückstand, nach schwachem Glühen gewogen. Derselbe wurde in Salzsäure gelöst und Kalk und Phosphorsäure bestimmt. Erhalten wurden

0,0210 Grm. CaO u. 0,0613 2 MgO,PO^5 = 0,03921 PO^5 u.
0,02100 CaO
0,06021

II. 100 CC. direct gefällt gaben 0,0105 Grm. CaO u.
0,0305 Grm. 2 MgO, PO^5 = 0,01959 Grm. PO^5.

Auf Procente der Substanz erhoben, wurden gefunden:

	I.	II.	berechnet:
CaO	= 34,77	34,89	4 CaO = 34,5
PO^5	= 65,23	65,10	3 PO^5 = 65,5

Diese Verbindung 4 CaO, 3 PO^5 ist gleichfalls schon längst bekannt, jedoch namentlich in abgeschiedener fester Form.

Interessant ist es, dass bei dem Lösen in Wasser zwar eine phosphorsäurereichere Kalkverbindung in die Flüssigkeit übergegangen ist, jedoch nicht die Verbindung CaO, 2 HO, PO^5.

Auf 100 Th. Wasser waren bei den Versuchen 0,03005 und 0,03009 Grm. 4 CaO, 3 PO^5, Mittel = 0,03007 Grm., gelöst worden und die Löslichkeit demnach 1 : 3325,5 Th.

Der hierbei unlöslich hinterbliebene Theil des Kalksalzes 2 CaO, HO, PO^5 + 4 HO ergab bei der Untersuchung:

0,2312 Grm. Substanz lieferten 0,1016 Grm. CaO u. 0,1626 Grm. 2 MgO,PO^5 = 0,10401 Grm. PO^5. 0,1042 Grm. verloren beim Glühen 0,0114 Grm. Wasser = 10,940 Proc.

	gefunden:	berechnet:
HO	= 10,94	4 HO = 11,3
CaO	= 43,94	5 CaO = 44,0
PO^5	= 44,86	2 PO^5 = 44,7.

Diese Mischung ist natürlich von der zufällig verwendeten Menge des Salzes 2 CaO, HO, PO^5 + 4 HO abhängig, erweist aber sehr gut die nunmehr basischere Zusammensetzung, welche in der Formel

3 CaO, PO^5 + 2 CaO, HO, PO^5 + 3 HO

Ausdruck finden kann.

Ueber die Natur der chromsauren Alkalien.

Von

Dr. Mohr.

Das doppelt chromsaure Kali habe ich schon früher für ein neutrales Salz erklärt, weil es Jodkalium nicht zersetzt, während die kleinste Spur freier Chromsäure dies sehr auffallend thut. Vermischt man eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali mit Jodkalium und Stärkelösung, so entsteht keine Spur einer blauen Färbung, aber auch dann nicht, wenn man Kohlensäure hinzuleitet. Setzt man jetzt Essigsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs nicht, allmählich aber nimmt sie eine dunklere Farbe an, die ein schmutziges Gemenge ist aus dem Blau der Jodstärke und dem Gelb des chromsauren Kalis.

Dass das einfach chromsaure Kali alkalisch reagirt, ist schon bei Gmelin angegeben. Emil Fleischer hat nun das einfach chromsaure Kali als messende Flüssigkeit bei Bestimmung der Schwefelsäure verworfen, weil es Kohlensäure anzieht. Diese Beobachtung ist ganz richtig und veranlasste mich mit Bezug auf meine oben ausgesprochene Ansicht die Sache näher zu untersuchen.

Leitet man in eine Auflösung von einfach chromsaurem Kali Kohlensäure, so wird diese beim Umschütteln stark absorbirt und die Flüssigkeit nimmt die rothe Farbe des doppelt chromsauren Kalis an. 1 Grm. einfach chromsaures Kali in 50 CC. Wasser gelöst und mit Kohlensäure gesättigt, wurde mit Chlorcalcium und Ammoniak erhitzt und dadurch ein Niederschlag erhalten, welcher 0,183 Grm. Kohlensäure enthielt. Diese Menge von Kohlensäure und die rothe Färbung der Lösung beweist, dass das einfach chromsaure Kali durch Kohlensäure theilweise zersetzt wurde, indem sich doppelt chromsaures und doppelt kohlensaures Kali bildete. Weiter aber geht die Zersetzung nicht, wie der obige Versuch beweist, dass Kohlensäure in einem Gemenge von doppelt chromsaurem Kali, Jodkalium und Stärke keine blaue Färbung erzeugt.

Um die basische Beschaffenheit des einfach chromsauren Kalis zu bestätigen, wurden 2 Grm. einfach chromsaures Kali und 2 Grm. Salmiak mit Wasser der Destillation ausgesetzt. Das erste Destillat erforderte 8,4 CC. Normal-Salzsäure zur Sättigung. Es waren also $8,4 \times 0,017 = 0,1428$ Grm. Ammoniak übergegangen. Der Rest im Kölbchen hatte die rothe Farbe des doppelt chromsauren Kalis.

Es wurde nun bis zur Trockenheit destillirt, wobei die bereits geröthete Flüssigkeit wieder blau wurde und im Ganzen 11 CC. Normal-Salzsäure erforderte = 0,187 Grm. Ammoniak, welche übergegangen waren. Reine Chromsäure treibt Kohlensäure aus.

Es folgt also daraus, dass die Chromsäure als solche eine schwache Säure ist, zwar stärker als Kohlensäure aber bei alledem so schwach, dass ihre einfach sauren Alkalisalze durch Kohlensäure in Bichromate, aber nicht weiter, umgesetzt werden.

Es erklärt sich dadurch auch der Umstand, dass doppelt chromsaures Kali wasserleer ist, während doppelt schwefelsaures Kali 1 At. Wasser enthält, und einfach chromsaures Kali mit einfach schwefelsaurem Kali isomorph ist. Weil eben die Chromsäure eine schwache Säure ist, erscheint das doppelt chromsaure Kali erst neutral und bedarf keinen Wassergehalt.

Für analytische Operationen ist dies Verhalten zu beachten, weil die einfach chromsauren Alkalien Kohlensäure anziehen, wie phosphorsaures Natron, Borax, Wasserglas und ähnliche. Auf die Formeln hat diese Betrachtung keinen Einfluss, wie ja auch das doppelt kohlensaure Kali und Natron noch alkalisch reagirt.

Ueber die Mitscherlich'sche Methode der Nachweisung des Phosphors.

Von

O. Schifferdecker aus Carlsruhe.

Mitgetheilt von **Lothar Meyer**.

In gerichtlichen Untersuchungen auf Phosphor wird man in der Regel mit Vorliebe die Mitscherlich'sche Destillation, wo sie irgend zulässig ist, anwenden, besonders da, wo das Gesetz die Betheiligung des Gerichtsarztes an der Untersuchung vorschreibt. Auch für den Chemiker selbst kann keine der vorgeschlagenen Methoden einen überzeugenderen Beweis von der Gegenwart freien Phosphors liefern als das Leuchten desselben bei der Destillation.

Die Mitscherlich'sche Methode hat aber andererseits den Uebelstand, dass sie den Phosphor nicht quantitativ bestimmen lässt, wenn

man nicht auf das wesentlichste Charakteristicum, das Leuchten, verzichten will. Da es aber bei gerichtlichen Untersuchungen in der Regel nicht auf eine sehr grosse Genauigkeit der quantitativen Bestimmung ankommt, es vielmehr gewöhnlich genügt, nur die Grenzen mit Sicherheit zu bestimmen, zwischen denen die Quantität des Giftes liegt, so erscheint es möglich, die Mitscherlich'sche eigentlich nur für den qualitativen Nachweis bestimmte Methode auch zu einer ungefähren quantitativen Bestimmung des freien Phosphors zu benutzen, sobald durch vorläufige Versuche ermittelt ist, wie viel von dem vorhandenen Phosphor in die Vorlage überzudestilliren pflegt.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hat Herr O. Schifferdecker aus Carlsruhe auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium einige Versuche angestellt, in welchen bestimmt wurde, wieviel von einer vorhandenen Quantität freien Phosphors in die Vorlage überging, wenn bis zum gänzlichen Verschwinden des Leuchtens destillirt wurde.

Zu diesen Versuchen wurden theils die gewöhnlich zu Vergiftungsversuchen benutzten Zündhölzchen, theils ein Stückchen gewöhnlichen Phosphors verwandt und in verschieden grossen Kolben mit Wasser oder mit Stoffen organischen Ursprungs bis zum Verschwinden des Leuchtens in einem ganz dunkelen Kellerraume destillirt.

Der Phosphorgehalt der zu diesen Versuchen dienenden Zündhölzchen gewöhnlicher Art wurde ein für alle Mal bestimmt, indem von einer bestimmten Anzahl derselben die Köpfchen abgeschnitten, der Phosphor in denselben auf nassem Wege durch Chlor oxydirt, im Filtrate durch Magnesialösung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen wurde. In 50 Stück Zündhölzchen wurden so 0,0391 Grm. Phosphor gefunden, also im Stück durchschnittlich 0,00078 Grm., d. i. etwa $^3/_4$ Milligramm Phosphor.

I. Versuch. 50 Stück Zündhölzchen derselben Art wurden mit 1 Liter Wasser in einem bis an den Hals 1500, bis zum Stöpsel 1600 CC. fassenden Kolben am Mitscherlich'schen Kühler destillirt. Nach $2^3/_4$ Stunden hörte das Leuchten im Kühler auf. In der Vorlage fanden sich ca. 200 CC. Flüssigkeit, die mit Chlor behandelt und mit Magnesialösung gefällt 0,065 Grm. Magnesiumpyrophosphat, enthaltend 0,0181 Grm. Phosphor, d. i. 46,2 % des angewandten Phosphors gaben.

II. Versuch. Ein Phosphorkügelchen von 0,010 Grm. Gewicht wurde in demselben Apparate mit 1 Liter Wasser destillirt. Da das Leuchten sehr lange anhielt, wurde die Destillation öfter unterbrochen

und das überdestillirte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. In 21 Stunden wurden bis zum Verschwinden des Leuchtens im Ganzen $2^1/_2$ Liter Destillat aufgefangen, in welchem nach der angegebenen Methode 0,007 Grm. Phosphor, d. i. 70 % der angewandten Menge, gefunden wurden.

III. Versuch. Mit einem Brei von Mehl, Brod und Wasser wurden 50 Stück Zündhölzchen der früher benutzten Sorte, 0,0391 Grm. Phosphor enthaltend, in einem bis an den Hals 1500 und bis an den Pfropfen 1680 CC. fassenden Kolben in gleicher Weise destillirt. Das Leuchten dauerte $6^1/_2$ Stunden. Im Destillate, in dem einzelne Phosphorkügelchen deutlich bemerkbar waren, fand sich 0,0205 Gr. Phosphor, d. i. 52,4 % des angewandten.

IV. Versuch. Aus einem Kolben von 320 CC. Inhalt wurden 50 Stück Zündhölzchen derselben Sorte mit 200 CC. Wasser destillirt. In $^3/_4$ Stunden gingen bis zum Verschwinden des Leuchtens circa 40 CC. über mit 0,0268 Grm. Phosphor oder 68,5 % der angewandten Menge.

V. Versuch. Ein Kolben von $1^1/_2$ Liter Inhalt wurde mit einem Brei aus Wasser und Mehl, dem eine erhebliche Quantität von Fett und Wachs zugesetzt wurde, zu etwa zwei Dritteln gefüllt und destillirt. Das Leuchten dauerte 4 Stunden, während welcher Zeit 320 CC. destillirten. Aus dem Destillate wurden 0,110 Grm. Magnesiumpyrophosphat mit 0,0307 Grm. Phosphor erhalten, also 78,7 % der in 50 Zündhölzchen enthaltenen Menge von 0,0391 Grm.

Aus diesen unter ziemlich wechselnden Verhältnissen angestellten Versuchen geht hervor, dass allerdings die Mitscherlich'sche Methode auch zu einer ungefähren Bestimmung der in einer wässrigen Flüssigkeit, in Speisen u. dergl. enthaltenen Quantität freien Phosphors dienen kann. Wählt man den Apparat nicht unnöthig gross und leitet man die Destillation so, dass das Leuchten sich stets im Kühler und nicht schon im Kolben oder der diesen mit dem Kühler verbindenden Röhre zeigt und destillirt man so lange, bis auch in einem ganz dunkelen Raume durchaus kein Leuchten mehr wahrzunehmen ist, so darf man annehmen, mindestens die Hälfte bis drei Viertel des vorhanden gewesenen freien Phosphors im Destillate zu finden, wo natürlich ein Theil desselben sich oxydirt hat. Es versteht sich von selbst, dass man viel weniger Phosphor finden wird, wenn man das Leuchten, also die Oxydation, statt im Kühler, im Kolben oder dem gegen diesen geneigten Verbindungsrohre stattfinden lässt, so dass die entstandenen Oxydationsprodukte in den Kolben zurück-

fliessen können. Vermeidet man diese Fehlerquelle, so darf man annehmen, dass für jedes Milligramm Phosphor im Destillate nicht mehr als höchstens $1^1/_2$ bis 2 Milligramm in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhanden waren.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnikums, im August 1872.

Darstellung reiner Oxalsäure.

Von

Dr. H. Habedanck.

Der Wunsch nach einer leichten und schnell durchführbaren Methode zur Darstellung reiner Oxalsäure führte zu folgendem Verfahren:

Rohe Oxalsäure des Handels wird in möglichst wenig absolutem Alkohol heiss gelöst und die unlöslichen Oxalate des Kalkes und des Kalis abfiltrirt. Nach wenigen Stunden ist der grösste Theil der Oxalsäure auskrystallisirt und man kann die Mutterlauge zum Lösen neuer Mengen des Rohprodukts benutzen. Nachdem die gewonnenen Krystalle gut abgetropft sind, löst man sie bei Siedhitze in destillirtem Wasser und befreit sie dadurch von beigemengtem oxalsaurem Aether. Auf diese Weise erhält man die Oxalsäure vollkommen rein.

Die alkoholische Mutterlauge kann zur Darstellung von reinem oxalsaurem Ammon dienen.

Zu diesem Behuf verdünnt man sie mit Wasser oder der Mutterlauge vom Umkrystallisiren der gereinigten Oxalsäure, erhitzt zum Kochen und neutralisirt mit Ammoniak. Dabei bildet sich viel Oxamid und Oxamethan. Durch Ansäuern der Salzlauge mit wenig Oxalsäure, wozu die vorher erwähnte wässrige Mutterlauge der reinen Oxalsäure dienen kann, und fortgesetztes Kochen werden diese Verbindungen aber leicht zerstört. Man filtrirt, macht das Filtrat schwach ammoniakalisch und lässt krystallisiren. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man das so gewonnene oxalsaure Ammon vollkommen weiss und rein.

Bestimmung des Säuregehaltes in fetten Oelen.

Von

M. Burstyn.

Der Umstand, dass sowohl Oelsäure als die in Oelen enthaltenen fetten Säuren in Alkohol löslich sind, während die fetten Oele selbst in verhältnissmässig geringer Menge von Alkohol gelöst werden, schien mir dienlich zur Bestimmung des Gehaltes an freien Säuren in den Oelen, so weit dies die Zwecke der Praxis erfordern. Nach dieser Richtung angestellte Versuche haben die Voraussetzung bestätigt.

Versetzt man nämlich Olivenöl mit dem gleichen oder doppelten Volumen 90procentigem Alkohol, schüttelt tüchtig durch und lässt einige Stunden Ruhe, so scheidet sich über dem Oel der Alkohol wieder klar ab, der jetzt die Säuren und eine geringe Menge Oel gelöst enthält. Die alkoholische Lösung reagirt sofort sauer, während das unter derselben liegende Oel vollkommen säurefrei ist.*) Arbeitet man mit gemessenen Mengen, so kann man durch Ausheben eines aliquoten Theiles der alkoholischen Lösung und Titrirung derselben mit Normal-Natronlauge den Säuregehalt ermitteln. Der Neutralisationspunkt ist scharf erkennbar. Es ist selbstverständlich, dass die verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Natronlauge nur ein analytischer Ausdruck sind für eine den vorhandenen, freien Säuren äquivalente Menge irgend einer bestimmten Säure. Das genügt aber in fast allen Fällen der Praxis und bietet hinreichende Anhaltspunkte zur Beurtheilung.

Die Methode wurde mannigfach erprobt. Auch in der Weise, dass säurefreies Olivenöl in wechselnden Verhältnissen mit roher Oelsäure versetzt und diese wieder ermittelt wurde. So wurden je 100 CC. Oliven-Oel mit verschiedenen Oelsäuremengen, welche einmal zu einander im Verhältnisse 1:2, ein anderes Mal im Verhältnisse 3:5 standen, versetzt und die Gemische mit gleichen Mengen Alkohol geschüttelt. Die zum Austitriren von je 20 CC. der alkoholischen Lösungen erforderlichen Cubikcentimeter Normal-Natronlauge waren im Mittel aus je 3 Versuchen: 0,5 und 0,95, beziehungsweise 0,7 und 1,2. Die obigen Zahlen stehen zu einander sehr annähernd in dem Verhältnisse 1 : 2, respective 3 : 5.

*) Es wurde beispielsweise Olivenöl, das lange Zeit in der Glasbläserlampe gestanden und sehr sauer war, mit Alkohol behandelt. Das Oel erschien dann bedeutend lichter und war säurefrei.

Man arbeitet am besten mit 100 CC. Oel, dem man das gleiche Volumen Alkohol zusetzt. Zum Titriren hebt man zweimal je 20 CC. der alkoholischen Lösung aus und rechnet vom Theile auf das Ganze. Ist das Oel sehr säurereich, so muss das doppelte Volumen Alkohol zugesetzt werden. Zum Neutralisiren der in 100 CC. guter Maschinenöle (Olivenöl) enthaltenen Säuren braucht man 0,4 bis 1,4 CC. Normal-Natronlauge.

Neues maassanalytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Zuckers.

Von

Friedrich Weil, Chemiker in Paris.

Man lässt nach bekannter Norm eine abgewogene Menge oder ein abgemessenes Volumen der zu titrirenden Traubenzucker-Lösung oder der vorläufig in Traubenzucker übergeführten Rohrzucker-Lösung auf ein bestimmtes Volumen einer titrirten Fehling'schen Kupferlösung einwirken, welche letztere jedoch im Ueberschuss zugesetzt werden muss, so dass die Lösung nach beendigter Reaction noch tief blau gefärbt bleibt. Die dem vorhandenen Zucker entsprechende Menge des niedergeschlagenen Kupferoxyduls wird durch Decantation und Filtration von der blauen Flüssigkeit getrennt. Nach Ansäuern dieser letzteren mit einem Ueberschuss von reiner Salzsäure bestimmt man das darin noch enthaltene Kupfer vermittelst meines in dieser Zeitschrift, Band 9, S. 297, mitgetheilten maassanalytischen Verfahrens. Man zieht nachher die so gefundene Kupfermenge von der Gesammtmenge des in dem bekannten Volumen der verbrauchten Fehling'schen Lösung enthaltenen Kupfers ab. Der Rest ist genau das durch den Zucker reducirte Kupfer. Durch einfache Rechnung ergibt sich hieraus die in der zu analysirenden Substanz vorhandene Zucker-Menge, da ja 317 Grm. metallisches Kupfer genau 180 Grm. Traubenzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$) oder 171 Grm. Rohrzucker ($C^{12}H^{11}O^{11}$) entsprechen.

Paris, den 21. Juni 1872.

Briefliche Mittheilungen.

Von
Alexander Müller.

a. Zur Milch-Analyse.

Bereits vor 10 Jahren habe ich eine Methode der Milch-Analyse in Anwendung gebracht, welche auf dem neuen Principe beruhte, die Milch nicht durch Verdampfen und durch Zerreiben des Rückstandes für eine heisse Fett-Extraction vorzubereiten, sondern durch einen angemessenen Zusatz von absolutem Alkohol und Aether auf kaltem Wege einerseits eine feinpulvrige Fällung von Caseïn, Milchzucker und Mineral-Bestandtheilen, andererseits eine gemeinschaftliche Lösung von Wasser und Milchfett zu bewirken.

Die erste Mittheilung hierüber habe ich im Journal f. prakt. Chem. Bd. LXXXII. 13 gemacht und etwas später in demselben Journal die fertige Methode kurz präcisirt. Durch ein Missverständniss ist diese Methode in die Zeitschrift für analyt. Chem. Bd. II, 107 als diejenige meines damaligen Assistenten, Herrn Dr. Eisenstuck, übergegangen.

Für physiologische Zwecke scheint meine Methode nicht benutzt worden zu sein. Erst ganz neuerdings ist Herr A. Schukoffsky (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Bd. V, 77) in dieselbe Bahn gekommen, ohne aber noch zwei sehr wesentliche Punkte bei Anwendung der kalten Digestion zu berühren. Für den Erfolg der Digestion (mit obligatem Umschütteln!) ist es wesentlich, die Mengenverhältnisse von Milch, Alkohol und Aether so zu wählen, dass alles Milchwasser und alles Fett in den Aetheralkohol übergehen kann, und für die Leichtigkeit der Fettbestimmung ist wesentlich, die Contraction zwischen Wasser, Aether und Alkohol zu kennen, um (ohne Filtrirung) aus einem abgehobenen aliquoten Theil den Fettgehalt der ganzen Lösung berechnen zu können.

Die Menge des in meine Mischung übergehenden Milchzuckers ist gering und sehr constant; bei Extraction süsser Kuhmilch betrug sie auf 60 CC. ätheralkoholische Lösung rund 20 Milligrm.

Ausführlichere Mittheilungen müssen der Zukunft vorbehalten bleiben.

b. Berichtigung,

betreffend die Einwendung des Herrn G. C. Wittstein gegen meine Methode, die organische Substanz im Trinkwasser zu bestimmen. Vergl. diese Zeitschrift XI, Heft 1, S. 102.

In meiner vorläufigen Mittheilung (Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 1870, S. 691) heisst es:

«4. Der gewogene Rückstand wird durch Glühen zuerst für sich von aller organischen Substanz, und zuletzt mit Kaliumbichromat von aller Salpetersäure befreit und abermals gewogen.» . . . und

«Wenn die Menge ... der im Wasser vorhandenen Salpetersäure bekannt ist, so ergibt der Glühverlust nach Abzug der Salpetersäure den Gehalt des Wassers an organischer Trockensubstanz . . .»

Ich habe dort nicht angegeben, wie die Salpetersäure bestimmt werden soll. (Beiläufig bemerkt, halte ich zur Zeit die von Herrn Prof. F. Schulze herrührende Modification der Schlösing'schen Methode für die beste, und hat auch Herr Prof. Schulze wiederholt die grosse Freundlichkeit gehabt, derartige Bestimmungen für mich zu übernehmen.)

Jedenfalls aber dürfte unzweifelhaft sein, dass ich nicht den Gewichtsverlust der ersten Glühung als ausschliesslich durch die organische Substanz bedingt und dass ich ebensowenig den Gewichtsverlust der Schmelzung mit Kaliumbichromat als die Gesammtmenge der Salpetersäure anzeigend hingestellt habe.

Noch bemerke ich, dass ich das Kaliumbichromat wegen seiner Dünnflüssigkeit im geschmolzenen Zustand der Kieselsäure behufs Austreibung der Salpetersäure vorziehe, und dass die Methode der Salpetersäure-Bestimmung des Herrn Wittstein, wie auch die alkalimetrische des Herrn Prof. Fleck nicht ganz genaue Resultate geben können. Bei ausführlicher Beschreibung meiner Methode zur Wasser-Analyse werde ich darauf zurückkommen. Jedenfalls aber bin ich Herrn Wittstein zu lebhaftem Danke verpflichtet, dass er sich mit Anwendung einer gewogenen Menge Alkalicarbonat befreundet hat.

Berlin, Juni 1872.

Ueber Löslichkeits-Bestimmungen im Allgemeinen, und über die Löslichkeit von Cinchonin in Alkohol, Chloroform und Gemischen von beiden im Besonderen.

Von

Dr. **A. C. Oudemans jr.**

(Hierzu Fig. 1 auf Taf. V.)

Es gibt gewiss wenige chemisch-analytische Operationen, welche so einfach erscheinen als die Löslichkeits-Bestimmung, zumal wenn die zu lösende Substanz nicht flüchtig, das Lösungsmittel dagegen flüchtig ist.

Wenn man indessen die verschiedenen Angaben, die Löslichkeit einer Substanz betreffend, mit einander vergleicht, stösst man bisweilen auf Differenzen, grösser als sie bei der quantitativen Analyse sehr complicirter Stoffe je vorzukommen pflegen. So findet man z. B. für die Löslichkeit von Morphin in Chloroform $^1/_{60}$ nach Schlimpert, $^1/_{175}$ nach Pettenkofer (Husemann, die Pflanzenstoffe, S. 120); für die Löslichkeit von wasserfreiem Chinin in Wasser $^1/_{1667}$ nach Sestini und $^1/_{364}$ nach Duflos (Husemann, S. 289); für die Löslichkeit von Chinin in Aether $^1/_{60}$ nach Merck, $^1/_{23}$ nach van der Burg (Husemann, S. 290); für die Löslichkeit von Chinin in Chloroform $^{10}/_{67}$ nach Schlimpert und $^{10}/_{18}$ nach Pettenkofer (Husemann, S. 290); für die Löslichkeit von Brucin in Chloroform $^{10}/_{18}$ nach Pettenkofer, $^1/_7$ nach Schlimpert, u. s. w.

Ohne Zweifel wird man diese grossen Differenzen auf verschiedene Ursachen zurückzuführen haben und zwar, soweit unsere heutigen Kenntnisse reichen:

1. Auf die verschiedene physische Beschaffenheit der zu lösenden Substanz.
2. Auf das Bestehen von isomeren oder allotropischen Zuständen, die bisher übersehen worden sind. (So z. B. bei dem von Stas gründlich untersuchten Chlorsilber.)
3. Auf die Schwierigkeit, während einer nicht zu kurzen Zeit eine constante Temperatur zu erzielen, und so einerseits das Entstehen einer übersättigten Lösung zu vermeiden, andererseits der Flüssigkeit Zeit zu lassen, ganz gesättigt zu werden.

Ausser diesen Ursachen muss jedoch nach meiner Erfahrung noch eine andere in Betracht gezogen werden, welche bisweilen übersehen, oft nicht

genug gewürdigt worden ist, nämlich die relative Unreinheit des angewandten Lösungsmittels.

Sehr oft ist man in der Lage, die Löslichkeit organischer Stoffe in Alkohol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. bestimmen zu müssen. In dergleichen Fällen benutzt man gewöhnlich Präparate, welche, so wie sie in den Laboratorien vorkommen, nicht ganz rein sind und geringe Mengen fremder Substanzen enthalten. So findet man im Alkohol, auch wenn er absolut sein soll, etwas Wasser, im Chloroform oft etwas Alkohol, im Aether eine geringe Menge Wasser, Alkohol, Aldehyd, Essig-Säure u. s. w.

Gewöhnlich hat man sich um diese Verunreinigungen wenig gekümmert oder sogar die Prüfung der benutzten Solventia auf ihre Reinheit ganz unterlassen, offenbar weil man annahm, dass ein geringer Procentgehalt an fremden Substanzen keinen erheblichen Einfluss auf das Resultat der Löslichkeits-Bestimmung ausüben könnte.

Wie wenig jedoch diese Annahme mit den Thatsachen im Einklang steht, habe ich bei der Löslichkeits-Bestimmung von Cinchonin in Alkohol und Chloroform und im Gemenge von beiden erfahren können.

Die Ergebnisse der hierauf bezüglichen Experimente, zu welchen ich durch Betrachtungen ganz anderer Art geführt wurde, waren die folgenden:

	Bei 17° C. lösten:				Cinchonin
1)	6,8740 Grm.	absoluter Alkohol			0,0537 Grm.
2)	6.0596 „	eines Gemisches von	9,1 % $CHCl_3$	+ 90,9 % C_2H_6O	: 0.0664 „
3)	6,3844 „	„ „ „	22.4 % „	+ 77,6 % „	: 0.0810 „
4)	7.1600 „	„ „ „	35.1 % „	+ 64,9 % „	: 0,1314 „
5)	7,7034 „	„ „ „	52,3 % „	+ 47.7 % „	: 0,2531 „
6)	6.6845 „	„ „ „	65,1 % „	+ 34,9 % „	: 0.3226 „
7)	6.7599 „	„ „ „	72,6 % „	+ 27,4 % „	: 0,3827 „
8)	5,7864 „	„ „ „	77.2 % „	+ 22,8 % „	: 0,3392 „
9)	5.3448 „	„ „ „	81,8 % „	+ 18.2 % „	: 0,3106 „
10)	6,6491 „	„ „ „	92,9 % „	+ 7,8 % „	: 0,2749 „
11)	6.6187 „	„ „ „	98.1 % „	+ 1,9 % „	: 0,0855 „
12)	4.9555 „	absolutes Chloroform			0,0139 „

Mit Hülfe dieser Zahlen lässt sich das Gesetz, nach welchem die Löslichkeit von der Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängig ist, graphisch darstellen. In der Fig. 1 auf Tab. V. sind als Ordinaten die Procente gelöstes Cinchonin, und als Abscissen die Procente der Flüssigkeit an Alkohol angenommen. Aus dem Lauf der gezeichneten Curve ersieht man, dass eine sehr geringe Beimengung von Alkohol auf die Löslichkeit von Cinchonin in Chloroform einen entschiedenen Einfluss hat, und dass ein Ge-

menge von 4 Th. Alkohol und 1 Th. Chloroform ein Maximum von Cinchonin löst, und zwar 7 mal soviel wie absoluter Alkohol und 20 mal soviel wie reines Chloroform.

Ich zweifle nicht daran, dass man das Lösungs-Vermögen für Cinchonin als ein Reactiv auf die Reinheit des Chloroforms (hinsichtlich einer Beimengung von Alkohol) würde benützen können.

Delft, 11. September 1872.

Trockenschrank mit Glimmer-Wänden.

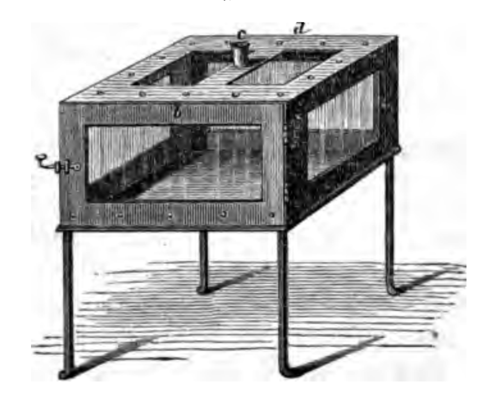
Von

Dr. A. C. Oudemans jr.

Die allgemein üblichen kleinen Trockenschränke aus Kupferblech haben die Unannehmlichkeit, dass man nicht hinein sehen kann, und dadurch nicht im Stande ist, den Effekt des Trocknens und Erhitzens zu beurtheilen, ohne jedesmal die Thür des Schrankes zu öffnen. Ausserdem werden bei dieser Einrichtung durch unachtsames Oeffnen der Thür öfter Tiegel umgeworfen, Pulver verschüttet u. s. w.

Um diesen Uebelständen abzuhelfen, benutze ich seit einigen Jahren einen kleinen Trockenschrank, welcher zum grossen Theil aus Glimmer-Platten zusammengesetzt ist. Nur der Boden desselben ist ganz und gar aus Kupferblech verfertigt. Die fünf anderen Seiten bestehen aus einem Rahmen von Kupferblech, worin eine Glimmerplatte fest eingeklemmt oder auf irgend eine andere Art befestigt ist. Um das Einsetzen eines Thermometers zu ermöglichen, hat der obere Rahmen noch einen Querstreifen von starkem Kupferblech a b, welcher in der Mitte

Fig. 15.



das kleine kupferne Rohr c trägt. Unten an den Seitenwänden des Schrankes und oben an der Deckplatte sind kleine Löcher zur Herstellung eines Luftzuges angebracht. Endlich bemerke ich noch, dass auf 1 Decimeter Entfernung vom Boden eine Kupferplatte eingesetzt werden kann (in der Figur nicht gezeichnet). Diese hat viele dreieckige Löcher von verschiedener Dimension zum Einsetzen von Tiegeln, Trichtern u. s. w.

Die Glimmerplatten, welche nur etwa $^1/_4$—$^1/_2{}^{mm}$ dick zu sein brauchen, sind in vorzüglicher Güte und in allen Dimensionen zu beziehen aus der Fabrik von Herrn Max Raphael in Breslau. Die Platten für einen Trockenschrank von gewöhnlicher Grösse mögen etwa 2—3 Thlr. kosten.

Delft, 11. September 1872.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Ueber die Bestimmung des Mangans auf gewichtsanalytischem Wege.

Von

R. Fresenius.

Zu den früher bekannten Bestimmungsmethoden des Mangans sind in neuerer und neuester Zeit einige weitere hinzugekommen. Die Prüfung derselben gab mir Veranlassung, auch die älteren gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden einem genauen Studium zu unterwerfen. Die Resultate meiner Versuche theile ich im Folgenden mit.

I. Bestimmung des Mangans als Oxyduloxyd.

1. Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul.

Diese Methode, die einzige, welche man in älterer Zeit anwandte, führte man bisher meist in der Weise aus, dass man die fast zum Kochen erhitzte, nicht zu saure, von Ammonsalzen freie Manganoxydul-Lösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzte, einige Minuten kochte, den Niederschlag mit siedendem Wasser erst durch Decantiren, dann auf dem Filter auswusch und ihn dann bei

Luftzutritt bis zu constantem Gewichte glühte. Die Resultate hatte man Grund als ziemlich befriedigende zu betrachten.

R. Finkener*) verwirft die Methode als ungenau, weil der Niederschlag auch nach dem Auswaschen noch Natron bis zu 2 Procent enthalte.

Zur Prüfung der Methode wurden folgende Versuche angestellt.

Von einer Lösung reinen schwefelsauren Manganoxyduls, welche nach einer mit grösster Sorgfalt dreimal ausgeführten Bestimmung des Mangans als wasserfreies Mangansulfür in 50 CC. im Mittel enthielt 0,4106 Grm. Manganoxydul, wurden bei dem

Versuche 1 a.:

50 CC. in einer Platinschale mit 100 CC. Wasser und so viel einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron versetzt, bis die Reaction der Flüssigkeit sehr deutlich alkalisch war. Man erhitzte 4 Minuten lang zum gelinden Sieden und wusch unter Decantiren und Filtriren den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, bis das letzte Waschwasser mit Chlorbaryum vollkommen klar blieb. Das Filtrat mit dem Waschwasser betrug 520 CC.

Der Niederschlag wurde getrocknet, das Filter eingeäschert und der Tiegelinhalt bei Luftzutritt geglüht, bis das Gewicht constant blieb. Man erhielt, nach Abzug der Filterasche, 0,4455 Grm. — Das so erhaltene Manganoxyduloxyd wurde drei Mal mit siedendem Wasser behandelt und die Lösung in einer kleinen Platinschale zur Trockne verdampft. Der so erhaltene Rückstand wog 0,0059 Grm. und bestand aus kohlensaurem und schwefelsaurem Natron. Beim Auflösen desselben in Wasser blieben einige ganz unwägbare Flöckchen von Manganoxyduloxyd zurück.

Das mit siedendem Wasser erschöpfte Manganoxyduloxyd wurde wieder geglüht, bis es constantes Gewicht zeigte. Es wog nach Abzug der beiden Filteraschen 0,4398 Grm. und gab, neuerdings mit siedendem Wasser behandelt, an dieses nichts weiter ab. Man erkennt, dass das zuerst erhaltene Gewicht von 0,4455 Grm. der Summe des ausgewaschenen Niederschlages und der ausgezogenen Alkalisalze fast genau entspricht, denn $0,4398 + 0,0059 = 0,4457$.

Das zuerst erhaltene, 520 CC. betragende Filtrat war nicht voll-

*) Handbuch d. analyt. Chem. von H. Rose, 6. Aufl. von R. Finkener, II. 925.

kommen klar, weil beim Auswaschen Spuren des Niederschlages mit durch das Filter gegangen waren. Es wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt. Man erhielt so, nach Abzug der Filterasche, noch 0,0020 Grm. Manganoxyduloxyd. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, neuerdings zur Trockne verdampft, lieferte weiteres Mangan nicht mehr.

Es war somit im Ganzen Manganoxyduloxyd erhalten worden:

im ersten Niederschlag	0,4398
aus dem Filtrate nachträglich . . .	0,0020
zusammen	0,4418
entsprechend Manganoxydul	0,41094.

Versuch 1 b.:

50 CC. derselben Manganlösung wurden mit 100 CC. Wasser und kohlensaurem Natron in ziemlich starkem Ueberschuss in einer Platinschale 4 Minuten lang zum beginnenden Sieden erhitzt und der Niederschlag unter Decantiren und Filtriren mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen wurde auch dann noch fortgesetzt, als das Filtrat mit Chlorbaryum schon vollkommen klar blieb.

Das ersterhaltene, noch unreine Manganoxyduloxyd wog 0,4478. Beim Ausziehen des geglühten Rückstandes mit siedendem Wasser gingen 0,0079 Grm. schwefelsaures und kohlensaures Natron in Lösung. Das so gereinigte Manganoxyduloxyd betrug 0,4396. Man erkennt, dass wieder 0,4396 + 0,0079, nämlich 0,4475, fast genau gleich 0,4478, das ist dem Gewichte des unreinen Niederschlages ist.

Das Filtrat mit Waschwasser betrug 600 CC., war nicht ganz klar und lieferte, wie bei Versuch 1 a. behandelt, noch 0,0028 Grm. Manganoxyduloxyd.

Somit wurde erhalten:

im ersten Niederschlage	0,4396
aus dem Filtrate nachträglich . . .	0,0028
zusammen	0,4424
entsprechend Manganoxydul	0,41148.

Die Resultate von 1a. und 1b. liefern somit im Mittel 0,4112, welche Zahl das Mittel aus den Bestimmungen als Mangansulfür nur um 0,0006 Grm. übersteigt.

Aus den Versuchen folgt:

1. Der ersterhaltene Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul enthält immer, auch nach dem besten Auswaschen, noch Alkalisalze.

2. Nach dem Glühen des Niederschlages lassen sich die darin enthaltenen Alkalisalze durch heisses Wasser vollständig ausziehen.
3. In das Filtrat und das häufig nicht ganz klare Waschwasser gehen geringe, aber wägbare Mengen Mangan über, welche gewonnen werden, wenn man die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und den Rückstand mit siedendem Wasser behandelt.
4. Aus dem Umstand, dass sich die Fehler aus 1 und 3 einigermaassen ausgleichen, folgt, dass man bei Vernachlässigung beider doch einigermaassen befriedigende Resultate erhalten kann. Sie fallen jedoch alsdann immer zu hoch aus. Bei Versuch 1a. beträgt der Fehler 0,4455 — 0,4418, das ist + 0,0037 Grm., — bei Versuch 1b. beträgt er 0,4478 — 0,4424, das ist + 0,0054 Grm.
5. Genaue Resultate erhält man nur, wenn man die Methode so ausführt, wie ich solche in die sechste Auflage meiner Anl. zur quantit. Analyse aufgenommen habe, d. h. wenn man nach richtiger Fällung (wobei es auf einen etwas grösseren oder kleineren Ueberschuss des kohlensauren Natrons nicht ankommt) und gutem Auswaschen Filtrat und Waschwasser in einer Platin- oder auch Porzellanschale zur Trockne verdampft, den Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, die unlöslich bleibenden Flöckchen von Manganoxyduloxydhydrat auf einem besonderen kleinen Filterchen abfiltrirt und sie mit heissem Wasser auswäscht; — wenn man dann beide Filter sammt Niederschlägen nach dem Trocknen glüht, das erhaltene Manganoxyduloxyd wiederholt mit siedendem Wasser auszieht, die Auszüge durch ein kleines Filterchen abfiltrirt, dies schliesslich verbrennt, die Asche in den Tiegel bringt und nun den Tiegelinhalt bis zu constantem Gewichte glüht und zwar bei Luftzutritt und unter Vermeidung dessen, dass reducirende Gase auf das Manganoxyduloxyd einwirken können.

2. Durch Fällung als Manganoxydulhydrat.

Zur Prüfung dieser Methode, welche schon seit längerer Zeit neben der in a besprochenen angewandt worden ist, aber derselben nach H. Rose nachsteht, wurden folgende Versuche angestellt.

Versuch 2a.:

50 CC. der zuvor genannten Manganlösung wurden nach Zusatz von 100 CC. Wasser in einer Platinschale mit reiner Kalilauge versetzt bis zu sehr deutlich alkalischer Reaction. Man erhitzte alsdann 4 Minuten lang zum Sieden und wusch unter Decantiren und Filtriren aus,

bis das Waschwasser keine Spur von Schwefelsäure-Reaction mehr gab. Da das Manganoxydulhydrat flockiger ist als das kohlensaure Manganoxydul, so lässt sich das Ziel nur unter Verwendung einer grösseren Wassermenge erreichen. Bei dem Versuche 2 a. betrug Filtrat sammt Waschwasser 900 CC.

Der Niederschlag wog, bis zu constantem Gewichte geglüht, 0,4379 Grm. An siedendes Wasser gab er nur 0,001 Grm. schwefelsaures Kali von ganz neutraler Reaction ab. Der durch Ausziehen mit siedendem Wasser gereinigte Niederschlag wog 0,4372 Grm.

Filtrat und Waschwasser, welches letztere etwas trüb war, lieferten, nach dem Verdampfen zur Trockne und dem Behandeln des Rückstandes mit siedendem Wasser, 0,0041 Grm. Manganoxyduloxyd. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit erwies sich, nochmals in gleicher Weise behandelt, als frei von Mangan.

Es wurde somit erhalten Manganoxyduloxyd:

im ersten Niederschlage	0,4372	Grm.
aus dem Filtrate	0,0041	«
zusammen	0,4413	Grm.
entsprechend Manganoxydul	0,41046	«

Versuch 2 b.:

Verwandt wurden 50 CC. Manganlösung, 100 CC. Wasser und Kalilauge in etwas grösserem Ueberschuss als bei 2 a. — Gewicht des Niederschlages 0,4371 Grm. — Beim Erschöpfen mit siedendem Wasser ging in das Filtrat nur 0,0010 Grm. schwefelsaures Kali von ganz neutraler Reaction über. Gewicht des mit Wasser erschöpften Niederschlages 0,4363.

Das Filtrat und Waschwasser, welches letztere ebenfalls etwas trüb war, lieferten noch 0,0046 Grm. Manganoxyduloxyd und somit wurde erhalten:

im Niederschlage	0,4363	Grm.
aus dem Filtrate	0,0046	«
zusammen	0,4409	Grm.
entsprechend Manganoxydul	0,4101	«

Das Mittel der Resultate von 2 a. und 2 b., nämlich 0,4103, ist somit nur um 0,0003 niedriger als die aus dem Mangansulfür gefundene Mittelzahl.

Erfahrungen und Schlüsse.

1. Das Manganoxydulhydrat erfordert längeres Auswaschen und somit grösseren Aufwand von Waschwasser als das kohlensaure Manganoxydul.
2. Das Manganoxydulhydrat hält, gut ausgewaschen, nur sehr geringe Mengen Alkalisalz zurück, weit geringere als das kohlensaure Manganoxydul.
3. Nach dem Glühen des Niederschlages lässt sich die darin enthaltene geringe Menge Alkalisalz durch siedendes Wasser vollständig ausziehen.
4. In das Filtrat und das, meist etwas trübe, Waschwasser gehen wägbare Mengen Mangan über. Dieselben sind grösser als bei der Fällung mit kohlensaurem Alkali. Sie lassen sich erhalten, wenn man die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und den Rückstand mit siedendem Wasser behandelt.
5. Da der aus 2 folgende, das Resultat kaum erhöhende und der aus 4 sich ergebende, das Resultat erheblich erniedrigende Fehler sich nicht ausgleichen können, so folgt, dass die Methode das Mangan als Oxydulhydrat zu fällen, nach der bisherigen Art ausgeführt, zu niedrige Resultate liefern muss. Bei Versuch 2 a. beträgt der Fehler 0,4413 — 0,4379, d. i. — 0,0034 Grm., — bei Versuch 2 b. beträgt er 0,4409 — 0,4371, d. i. — 0,0038 Grm.
6. Richtige Resultate erhält man dagegen, wenn man die Methode in der Weise ausführt, wie ich sie oben bei 1 a. beschrieben habe.

3. Durch Fällung als Manganhyperoxydhydrat.

Bei Trennungen wird bekanntlich das Mangan oft aus essigsaurer Lösung durch Einwirkung von Chlor in der Wärme als Hyperoxydhydrat gefällt. Obgleich ich nun stets gewarnt habe, den so erhaltenen Niederschlag direct durch Glühen in Oxyduloxyd überzuführen, so geschieht dies doch oft und auch in der von Finkener herausgegebenen 6ten Aufl. von H. Rose's Handb. der anal. Chem. II. 80 ist noch diese Ueberführung als zulässig aufgeführt. Zum genauen Studium dieser Methode dienten folgende Versuche.

Versuch 3a.:

50 CC. der zuvor erwähnten Manganlösung wurden nach Zusatz einer genügenden Menge reinen essigsauren Natrons auf 60—70 ^{0} C. erhitzt und längere Zeit Chlor eingeleitet. Nachdem die Fällung be-

endet schien, filtrirte man und wusch den Niederschlag bis zum gänzlichen Verschwinden der Chlorreaction aus. Das Filtrat wurde mit weiterem essigsaurem Natron versetzt, wie oben erwärmt und neuerdings mit Chlor behandelt. Es entstand nochmals ein Niederschlag, welcher so behandelt wurde wie der erste. Das ganz mit Chlor gesättigte Filtrat lieferte, unter weiterem Zusatz von etwas essigsaurem Natron eingedampft, nochmals einige Flocken von Manganhyperoxydhydrat, aber das davon getrennte Filtrat gab, wiederum mit Chlor behandelt, keinen weiteren Niederschlag mehr.

Die 3 Niederschläge, soweit sie direct abfiltrirt werden konnten, wogen, bis zu constantem Gewichte geglüht, 0,4350 Grm. Hierzu ist zu rechnen eine kleine Menge, welche herstammte aus dem Manganhyperoxydhydrat, das sich so fest an die Glaswandungen angesetzt hatte, dass es mechanisch nicht zu entfernen war. Sie wurde erhalten, indem man die Absätze mit heisser Salzsäure behandelte und die Lösung nach dem Eindampfen mit kohlensaurem Natron fällte. Man erhielt so noch 0,0156 Grm. Im Ganzen somit 0,4350 + 0,0156 = 0,4506 Grm. Manganoxyduloxyd.

Beim Ausziehen des Rückstandes mit siedendem Wasser erhielt man ein Filtrat, welches 0,0038 Grm. eines neutralen Abdampfungsrückstandes lieferte, der aus Chlornatrium bestand. Nach Abzug dieser Verunreinigung bleibt somit 0,4506 — 0,0038 = 0,4468, entsprechend 0,4156 Manganoxydul. Da diese Zahl noch um 0,005 Grm. zu hoch war, so galt es, den Grund hiervon zu finden. Es wurde zu dem Zwecke der Rückstand in Salzsäure gelöst, das Mangan nach Neutralisation mit Ammon durch Schwefelammonium gefällt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand bestand aus einer geringen Menge Chlornatrium.

Versuch 3 b.:

Da die Fällung des Mangans durch Chlor bei Versuch 3 a. einige Schwierigkeiten bot, wurde das Verfahren bei 3 b. etwas abgeändert. 50 CC. der Manganlösung wurden mit Wasser verdünnt, kohlensaures Natron zugefügt, bis die Flüssigkeit alkalisch war, dann Essigsäure bis der Niederschlag sich wieder gelöst hatte. Nachdem nun noch essigsaures Natron zugefügt worden, leitete man Chlor ein, während die Flüssigkeit auf 70 °C. erwärmt wurde. Als die Fällung beendigt schien, filtrirte man und wusch den Niederschlag mit siedendem Wasser vollkommen aus. Das Filtrat war durch Uebermangansäure schwach rosa

gefärbt und lieferte, mit sehr wenig Weingeist erhitzt, noch eine geringe Menge Manganhyperoxydhydrat, welche auf einem besonderen Filterchen gesammelt wurde. Das Filtrat, nochmals mit Chlor behandelt, lieferte keine weitere Fällung mehr.

Die vereinigten Niederschläge von Manganhyperoxydhydrat, sammt der geringen Menge Niederschlag, welche wie in 3 a., aus dem an den Wänden festsitzenden Niederschlag erhalten worden war, wogen nach dem Glühen 0,4710 + 0,0134 = 0,4844 Grm. und lieferten nach dem Erschöpfen mit siedendem Wasser und abermaligem Glühen 0,4725 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 0,4395 Grm. Manganoxydul. Der Wasserauszug lieferte, zur Trockne verdampft und geglüht, einen aus kohlensaurem Natron und Chlornatrium bestehenden Rückstand. Das Resultat fiel also um 0,0289 Grm. zu hoch aus.

Versuch 3c.:

Derselbe wurde zu einer ganz anderen Zeit angestellt, mit einer Manganchlorürlösung, welche nach doppelter Bestimmung des Mangans als Sulfür in 50 CC. enthielt 0,3460 Grm. Mangan.

50 CC. der Lösung, welche keine freie Säure enthielt, wurden mit einer genügenden Menge von essigsaurem Natron versetzt, die Flüssigkeit auf 60—70° C. erhitzt und Chlor eingeleitet. Nachdem die Fällung beendigt schien, filtrirte man ab und wusch den Niederschlag mit siedendem Wasser aus. Das Filtrat, nochmals mit Chlor behandelt, gab keinen Niederschlag mehr. Der Niederschlag wog nach dem Glühen 0,4909. Er lieferte, mit Wasser befeuchtet, eine alkalische und dabei Chlornatrium enthaltende Lösung. Mit siedendem Wasser erschöpft und wieder gewogen betrug sein Gewicht 0,4749. Hierzu kommt das Manganoxyduloxyd, welches noch aus dem Absatz an den Glaswänden erhalten war, mit 0,0285. Die Gesammtmenge des erhaltenen Oxyduloxyds betrug somit 0,5034 Grm., entsprechend 0,3627 Grm. Mangan. Der Sicherheit halber wurde der Rückstand in Salzsäure gelöst und in der Lösung das Mangan als Mangansulfür gefällt. Man erhielt 0,5438 Grm., entsprechend 0,3437 Grm. Mangan, anstatt 0,3460 Grm. Es wurden somit bei der directen Ueberführung des Manganhyperoxydhydrates in Oxyduloxyd zu viel erhalten 0,0167 Grm. Mangan.

Schlüsse:

1. Das Mangan lässt sich aus mit essigsaurem Natron versetzter, auf 70° C. erhitzter, nicht zu verdünnter Lösung durch Chlor vollständig fällen und zwar um so rascher, je mehr man Anwesenheit

freier Mineralsäure vermeidet. Setzt man das Einleiten von Chlor unter sonst geeigneten Umständen fort, bis die Flüssigkeit durch Uebermangansäure rosa wird, so ist die Fällung beendigt. Durch Zusatz eines Tropfens Weingeist zu der heissen Flüssigkeit wird die geringe Menge der entstandenen Uebermangansäure leicht reducirt und die Spur des noch in Lösung befindlichen Mangans gefällt.

2. Führt man den Niederschlag, auch nach bestem Auswaschen, durch Glühen in Manganoxyduloxyd über, so erhält man ein viel zu hohes Resultat, und da das Alkali und Alkalisalz, welches dies veranlasst, auch mit siedendem Wasser aus dem Glührückstand durchaus nicht vollständig ausgezogen werden kann, lässt sich das Resultat auch durch diese Behandlung nicht richtig erhalten.
3. Wählt man daher die Fällung des Mangans durch Chlor aus essigsaurer Lösung bei Trennungen, so muss man den Niederschlag wieder lösen und das Mangan in der Lösung durch Schwefelammonium oder kohlensaures Natron fällen.

(Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Beim Filtriren mit erhöhtem Druck empfiehlt Charles R. C. Tichborne*) Pergamentpapier anzuwenden. Ein Reissen des Filters ist dann, auch ohne Zuhülfenahme eines Platinconus, nicht zu befürchten und das Filtriren soll gut von Statten gehen. Der einzige Uebelstand des Pergamentpapiers, dass es sich nämlich nicht so dicht an die Trichterwandungen anlegt um den Durchgang von Luft zu verhindern, lässt sich nach Angabe des Verf. dadurch beseitigen, dass man in den Trichter zunächst ein ge-

*) Pharm. Journ. and Transactions 1871, Maiheft p. 881.

wöhnliches Filter legt, welches etwas grösser ist als das Pergamentpapierfilter. Um diesen Zweck am besten zu erreichen ist es gut, ein Papier anzuwenden, welches nur auf einer Seite in Pergamentpapier umgewandelt ist. Die nicht veränderte Seite kommt dann auf das gewöhnliche Filter zu liegen.

Zur Bereitung des auf der einen Seite in Pergamentpapier umgewandelten Filtrirpapieres gibt der Verfasser folgende Vorschrift:

2 Theile reine Schwefelsäure und 1 Theil destillirtes Wasser werden in einer Schale gut gemischt. Wenn möglich wird die Mischung eiskalt gehalten und keinesfalls darf sie noch warm verwandt werden. Stücke schwedischen Filtrirpapieres werden nun sorgfältig der Einwirkung des Gemisches auf der einen Seite ausgesetzt, so dass jedes Theilchen in Berührung mit der Schwefelsäure gelangt. Ausserdem ist auf rasches und vollständiges Auswaschen grosse Sorgfalt zu verwenden.

Zur Beschleunigung des Filtrirens benutzt J. Oster*) die Druckverminderung, welche bei der Abkühlung eines hermetisch verschlossenen, mit Wasserdampf gefüllten Gefässes entsteht. Die Vorrichtung ist sehr einfach. Ein durch einen Kautschukpfropfen luftdicht verschliessbarer Blechcylinder steht mittelst einer Glasröhre, die mit Glashahn versehen ist, mit einer Flasche in Verbindung, welche in der zweiten Bohrung ihres Kautschukpfropfens den Trichter trägt. Durch Erhitzen von Wasser in dem Cylinder wird derselbe mit Dampf gefüllt, dann verschlossen und durch Oeffnung des Glashahns die Verbindung mit der den Trichter tragenden Flasche hergestellt. In dem Maasse, als sich durch Abkühlung des Blechcylinders und Condensation der Wasserdämpfe in demselben eine Druckverminderung einstellt, wird die auf dem Filter befindliche Flüssigkeit in den Apparat gesaugt.

Das Auswaschen gelatinöser Niederschläge ist selbst bei Anwendung der Bunsen'schen Filtrirpumpe eine umständliche und zeitraubende Arbeit. Thomas M. Chatard**) schlägt deshalb vor, die Flüssigkeiten, in denen solche Niederschläge sich befinden, mit einem kleinen Ueberschuss des Fällungsmittels völlig zur Trockne zu verdampfen und die gelatinöse Masse mit einem Glasstabe umzurühren, bis sie ein vollkommen trockenes Pulver darstellt. Letzteres soll sich dann auf dem Filter mit grosser Leichtigkeit auswaschen lassen.

*) Pharm. Centralh. **12**, 422.

**) Americ. Journ. of Science and Arts, vol. 50; vom Verfasser eingesandt.

Schon vor längerer Zeit hat von Kobell*) zum besseren Auswaschen des Thonerdehydrates und Eisenoxydhydrates vorgeschlagen, die betreffenden Niederschläge nach dem Abfiltriren zu trocknen, gelinde zu glühen und dann erst auszuwaschen, also ein sehr ähnliches Verfahren. Die Sache hat sich jedoch in den meisten Laboratorien keinen Eingang verschafft.

Obgleich nun die von Chatard mitgetheilten Belegzahlen, die ich nachstehend ebenfalls aufführe, gute Uebereinstimmung mit der Berechnung zeigen, so scheint mir das Verfahren doch nicht in allen Fällen ganz unbedenklich, da die Niederschläge beim Verdampfen zur Trockne leicht fremde Stoffe einschliessen können, die sich ihnen dann durch Auswaschen nicht mehr entziehen lassen. Für den Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxydul gesteht der Verfasser selbst zu, dass sich aus ihm durch Auswaschen nicht alles Alkali entfernen lasse und räth für diesen Fall von der Anwendung seines Verfahrens ab.

Analytische Belege.

1) Chromoxyd.

Gewogene Mengen von zweifach chromsaurem Kali wurden in möglichst wenig Wasser aufgelöst, mit Salzsäure und Alkohol reducirt, der Ueberschuss des Alkohols verjagt und Ammoniak im Ueberschuss zugefügt. Nach dem Abdampfen in oben beschriebener Art stellte das Chromoxydhydrat ein grünlich-blaues Pulver dar, welches sich sehr leicht auswaschen liess.

0,7782 Grm. KO, 2 CrO_3 lieferten 0,4023 Cr_2O_3 = 68,02 % CrO_3.
1,5646 Grm. KO, 2 CrO_3 lieferten 0,8102 Grm. Cr_2O_3 = 68,13 % CrO_3.
Die Formel verlangt 68,04 %.

2) Thonerde.

Fällung wie gewöhnlich und Verdampfung zur Trockne wie angegeben:

2,4097 Grm. Kalialaun lieferten 0,2626 Grm. Al_2O_3 = 10,89 %.
1,9571 Grm. Kalialaun lieferten 0,2130 Grm. Al_2O_3 = 10,88 %.
Die Formel verlangt 10,86 %.

3) Eisenoxyd.

Gewogene Mengen schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons wurden in Wasser gelöst und Chlornatrium in grossem Ueberschuss zugefügt um ein festes Salz zu haben, welches ausgewaschen werden musste. Dann wurde

*) Ann. Chem. Pharm. 90, 251.

das Eisen mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak gefällt und wie oben angegeben abgedampft.

1,5824 Grm. Subst. gaben 0,3229 Grm. Fe_2O_3 = 14,28 % Fe.

1,4840 Grm. Subst. gaben 0,3019 Grm. Fe_2O_3 = 14,29 % Fe.

Die Formel verlangt 14,29 %.

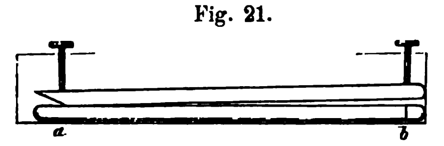
Ein Verfahren zur Bestimmung der Dichtigkeit einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Raum, welches F. J. Stamkart*) veröffentlicht hat und dessen Hauptvorzug in grosser Genauigkeit bestehen soll, ist mehr den Zwecken der Physiker als denen der Chemiker entsprechend und begnüge ich mich deshalb mit Hinweisung auf die Originalabhandlung.

Regulator für Wasserluftpumpen. Es ist wünschenswerth, die Saugwirkung der jetzt sehr gebräuchlichen Wasserluftpumpen beliebig reguliren zu können, und da dies weder durch Reguliren des Wasserzuflusses, noch auch vermittelst eines zwischen der Luftpumpe und dem zu evacuirenden Gefässe angebrachten Hahnes in befriedigender Weise zu bewerkstelligen ist, haben F. A. Wolff & Söhne**) einen einfachen und praktischen Regulator construirt, welcher zwischen die Luftpumpe und das zu evacuirende Gefäss eingeschaltet wird. Derselbe ist durch nebenstehende Figur veranschaulicht. Es ist ein Stück Metallrohr, an welches ein Bügel mit einer sehr feinen Schraube und Stahlspitze angelöthet ist. Eine entsprechend feine Oeffnung in diesem Rohrstück, in der Mitte des Bügels angebracht, lässt je nach der Stellung der Stahlspitze die Luft bald mehr bald weniger eintreten. Die Vorrichtung ist so empfindlich, dass man schon vor Beginn der Operation genau die Anzahl Millimeter Luftleere feststellen kann, auf welche man evacuiren will.

Fig. 20.

Ein neues Colorimeter, welches sich ausser seiner allgemeinen Verwendbarkeit besonders zur exacten Ausführung der Donné-Vogel'schen Milchprobe***) eignet, hat H. Rheineck †) construirt. Nebenstehende Fig. stellt eine schematische Seitenansicht des Instrumentes dar. Die Beschreibung desselben gebe ich am besten mit des Verfassers eigenen Worten:

Fig. 21.



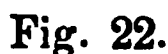
*) Arch. néerl d. sciences etc. **6**, 217.

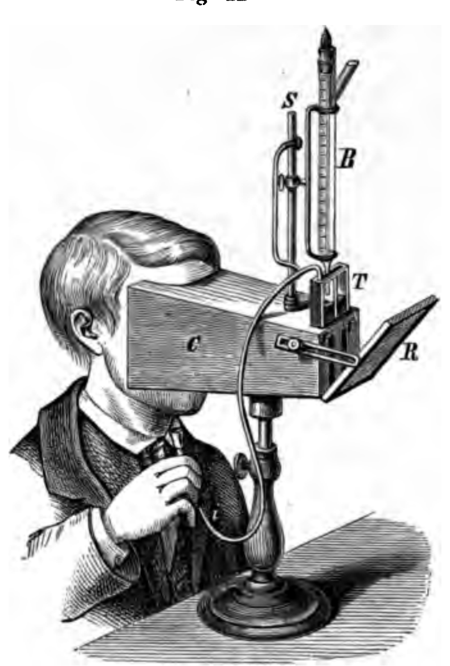
) N. Jahrb. f. Pharm. **36, 65.

***) Vergl. hierzu diese Zeitschr. **2**, 446, 447; **6**, 246; **7**, 512.

†) Dingl. polytechn. Journ. **201**, 433.

«Die parallele Bewegung ist bei diesem Apparat durch die Divergenz zweier Glasplatten ersetzt, welche eben geschliffen und stark sind, um nicht leicht gebogen werden zu können. Die untere Platte ist auf der Rückseite mit einer Scale versehen, deren Nullpunkt sich bei a befindet, und an dem einen Ende mit einem eingelegten Platindraht, durch welchen die Platten einen sehr kleinen Winkel bilden. Die obere Platte ist am einen Ende, welches auf der unteren aufliegt, derart schief abgeschliffen, dass die Kante bei a mit dem Drahte bei b parallel ist. Ein Metallhalter, welcher leichtes Aus- uud Einlegen gestattet, hält die Platten immer in gleicher Lage zusammen. Da die Schwere der oberen Platte die Cohäsion der Flüssigkeit nicht überwindet und jene nur auf derselben schwimmt, so zieht man die Schrauben sanft an, wenn man den Platten die in der Figur angedeutete Stellung gegeben hat. Diese Schrauben müssen auf die Berührungslinien bei a und b senkrecht wirken, anderenfalls die Divergenz krummlinig wird. Zwei oder drei Tropfen der zu messenden Flüssigkeit reichen gewöhnlich aus, den Raum zwischen den beiden Platten so weit zu füllen, als erforderlich ist, um bei gewöhnlichem Tageslicht das Verschwinden der Theilstriche wahrzunehmen. Als Maass der Undurchsichtigkeit liest man den letzten noch deutlich sichtbaren Theilstrich (Grad) ab.


Fig. 22.



Auch Salleron*) hat ein neues Colorimeter, eine Abänderung des bekannten von Houton-Labilliardière**) beschrieben.

*) Les Mondes 26, 491; Dingl. polytechn. Journ. 103, 141.

**) Dingl. polytechn. Journ. 27, 54 und 40, 448.

Es besteht aus einem Kasten C (Fig. 22) in Gestalt einer abgestumpften Pyramide, welcher auf einem stellbaren Fusse befestigt ist. Am hinteren Ende ist der Kasten passend ausgeschnitten, so dass beim Anlegen des Gesichtes während der Beobachtung äusseres Licht abgehalten wird; an der vorderen Seite ist er durch ein Diaphragma geschlossen, welches aus zwei geschwärzten Metallplatten besteht, deren jede zwei gleiche verticale Schlitze f, f hat; die Schlitze der einen Platte entsprechen genau denen der anderen. Vor den Platten befindet sich ein matter Spiegel R, welcher zerstreutes Licht in das Innere des Instrumentes wirft; ein Scharnier gestattet beliebige Stellung des Spiegels. In dem Raum zwischen den beiden Metallplatten ist ein Glasgefäss T mit parallelen Wandungen angebracht, welches in zwei genau gleiche Abtheilungen mit parallelen Seiten getheilt ist. Oben auf dem Kasten C ist an einem Träger S die in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilte Quetschhahnbürette B angeschraubt und unter derselben am nämlichen Träger ein Glasrohr befestigt, welches als Rührer dient und bis unten in die rechte Abtheilung des Kästchens T reicht. Dieses Glasrohr hat eine Metallfassung und steht durch dieselbe mit einer Gummiröhre i in Verbindung.

Die Handhabung des Instrumentes lässt sich am besten an einem Beispiele erläutern, wir wollen dazu die Bestimmung der Entfärbungskraft einer Knochenkohle wählen.

Es werden sowohl von der zu prüfenden als auch von der als Normalmuster gewählten Knochenkohle je 10 Grm. abgewogen, auf Filter gebracht und mit je 50 CC. derselben Melasse- oder Caramellösung übergossen. Von den erhaltenen Filtraten bringt man nun je 10 CC. in die beiden Abtheilungen des Glaskastens T, das durch die Musterkohle entfärbte in die linke, das andere in die rechte. In der Regel wird die erstere Lösung die hellere sein. Man lässt nun aus der Bürette so lange Wasser zu der dunkleren Lösung fliessen, indem man nach dem jedesmaligen Zusatz vermittelst Lufteinblasens durch i eine gleichmässige Mischung der Flüssigkeit herbeiführt, bis Farbengleichheit vorhanden ist, und liest dann an der Bürette die verbrauchten CC. Wasser ab. Die erhaltene Zahl wird zu 10 addirt und man hat nun das umgekehrte Verhältniss der Entfärbungskraft beider Kohlen. Hat man z. B. 5 CC. bis zur Farbengleichheit gebraucht, so ist dies Verhältniss wie 15 : 10.

Die Reinigung des Apparates für einen neuen Versuch ist einfach zu bewerkstelligen, weil sich, nachdem man die Bürette B horizontal

gedreht hat, sowohl die Rührvorrichtung als auch der Kasten T bequem herausnehmen lassen.

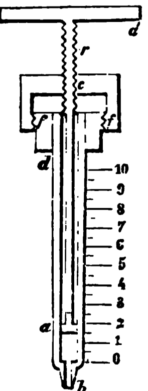
Da schwache Farbenunterschiede bei grünen Farben besser zu erkennen sind, als bei gelben, so schaltet man ein blaues Glas vor dem Spiegel R ein und erzielt so grosse Genauigkeit.

Nach des Verfassers Versuchen sind bei Lösungen von nachstehender Verdünnung noch bestimmbar:

	Gelöst in 1 Liter.		Bestimmbare Menge.	
Caramel	2,5	Grm.	0,0012	Grm.
Fuchsin	0,01	«	0,000007	«
Anilinblau	1,01	«	0,000005	«
Cochenille	0,1	«	0,0002	«
Berlinerblau	0,05	«	0,00004	«
Vegetabilisches Grün	0,2	«	0,0006	«
Gummigutt	0,2	«	0,00006	«
Campecheholzextract	0,2	«	0,00002	«
Indigo	0,02	«	0,00002	«
Orseille	0,02	«	0,00003	«

Eine neue Bürette ist in den Chemical News **25**, 68 ohne Angabe des Erfinders beschrieben. Ihre Construction ist aus nebenstehender Abbildung ersichtlich.

Fig. 23.



Der 13 Centimeter lange, einer gewöhnlichen Glasspritze ähnliche Glascylinder a d mit einer lichten Weite von 75 Mm. ist mit einer Cubikcentimeter-Theilung versehen und trägt am Ende eine mit einer Schraubenmutter versehene Messingkappe. In derselben bewegt sich die Kolbenstange, welche ihrer ganzen Länge nach mit einem passenden Schraubengewinde r versehen ist. Die Kolbenstange und der Kolben sind von Messing; letzterer ist platinirt und von einem dünnen Kautschukring umgeben. Zur Bewegung der Kolbenstange dient eine Scheibe, deren Umfang in 50 Theile getheilt ist.

Die Füllung geschieht durch Eintauchen der Mündung b in die Flüssigkeit und Aufschrauben des Kolbens bis die verlangte Menge eingesogen ist, das Instrument wird dann umgekehrt und in dieser Stellung der Kolben ein- oder zweimal umgedreht um alle Luft auszutreiben, welche sich eventuell zwischen ihm und der Flüssigkeit befinden kann.

Durch Drehung der Scheibe wird die Kolbenstange sammt dem Kolben niedergedrückt und dadurch die in der Bürette befindliche Flüssigkeit zum Ausfliessen gebracht und zwar kann man durch vorsichtiges Drehen der Scheibe sehr leicht Tropfen für Tropfen ausfliessen lassen.

Eine Vorrichtung um in den Wasserbädern eines Laboratoriums stets einen gleichen Wasserstand zu erhalten hat J. Lawrence Smith*) angegeben.

Fig. 24.

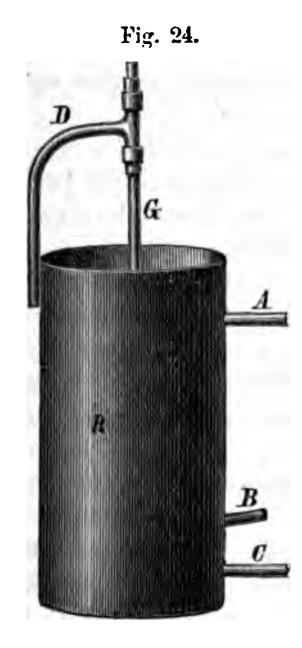
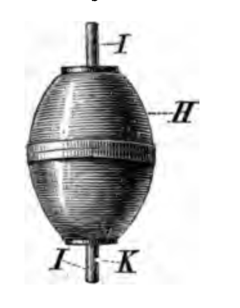


Fig. 25.



Der durch die nebenstehenden Figuren veranschaulichte Apparat besteht aus einem cylindrischen, 2—3 Liter haltenden Gefäss R von Zinn, Zink, Kupfer oder Holz. An der Seitenwand desselben sind drei kurze Röhren von etwa 1 Centimeter Durchmesser angebracht, die eine (C), unmittelbar über dem Boden, dient zum Entleeren des Gefässes, die zweite etwas höher befestigte (B) steht in Verbindung mit einer Röhrenleitung, welche die sämmtlichen Wasserbäder des Laboratoriums speist, die dritte (A) dient als Ablauf und befindet sich in solcher Höhe, dass das Wasser durch dieselbe abläuft ehe es in den Wasserbädern den höchsten Stand erreicht. Durch einen an der Wand des Cylinders befestigten Messingarm D wird in der Mitte des Gefässes ein Glasrohr G festgehalten, das an seinem oberen Ende durch einen Gummischlauch mit der Wasserleitung verbunden wird und an seinem unteren Ende mit dem Schwimmer H Fig. 25 versehen ist, der den Zufluss des Wassers, je nach dem Stand im Cylinder R Fig. 24, ermöglicht oder abschliesst. Der Schwimmer besteht aus einer Hohlkugel H von dünnem Messingblech, durch welchen eine gerade Messingröhre I geht, die beiderseits 3—4 Centimeter herausragt und deren Weite so bemessen ist,

*) American Chemist 2, 207.

dass sie sich an der Glasröhre G bequem auf- und abschieben lässt. An dem unteren Theil des Schwimmerrohres I befindet sich ein Ausschnitt K zum Durchfluss des Wassers; unterhalb desselben ist die Röhre I vermittelst eines Holzpflocks und einer Gummiplatte verschlossen. Beim Steigen des Schwimmers wird die Gummiplatte gegen die Mündung der Röhre G gedrückt und verhindert also den Zufluss von Wasser.

Zur Darstellung der reinen Salzsäure hat A. Bettendorff ein Verfahren empfohlen, über welches in dieser Zeitschrift **9**. 105 berichtet worden ist. Hager*) hat dasselbe geprüft und spricht sich nicht günstig darüber aus. Er sagt:

«Das Arsen wird allerdings total gefällt und wenn durch eine exacte Filtration das Arsen von der Säure getrennt wurde, so ist das Destillat aus letzterer auch frei von Arsen. Kommt dagegen nur eine Spur des Arsenniederschlages mit der Säure in die Retorte, so ist auch das Destillat arsenhaltig, selbst wenn in der rohen Säure ein Ueberschuss von Zinnchlorür vorgesehen war. Ist die Absonderung des Arsens eine vollständige, so enthält die rohe Säure dagegen Zinnchlorid (denn $3\ SnCl + 3\ HCl + AsO_3 = As + 3\ HO + 3\ SnCl_2$), welches leicht mit der Salzsäure überdestillirt. Das Destillat enthält nun nicht mehr Arsen aber Zinnchlorid.»

Nach Hager's Erfahrungen hat sich dagegen folgende, auch von Duflos empfohlene Methode zur Gewinnung reiner Salzsäure aus der rohen am besten bewährt. Die rohe Säure wird auf 1,13 spec. Gew. verdünnt und, wenn sie etwas schweflige Säure enthält, mit einer entsprechend kleinen Menge gepulverten Manganhyperoxydes versetzt. Verbleibt daraus ein kleiner Chlorüberschuss, so ist dies gleichgültig. Hierauf stellt man in die Säure breite blanke Kupferstreifen und digerirt im Sandbade bei circa 30^0. Nach einem Tage nimmt man die Kupferstreifen heraus, scheuert sie mit grobem Sand ab und stellt sie nochmals $^1/_2$—1 Tag in die Säure. Nach dieser Zeit ist alles Arsen auf das Kupfer niedergeschlagen, Chlor beseitigt und Eisenchlorid in Chlorür verwandelt. Auch Thallium, welches zuweilen eine recht unangenehme Verunreinigung der rohen Salzsäure bildet, scheint bei Gegenwart von arseniger Säure durch Kupfer entfernt zu werden.

Um während der Destillation das Eisenchlorür von der Chlorid-

---

*) Pharm. Centralhalle **13**, 52.

bildung zurückzuhalten, ist es gut, einige kleine Schnitzel von reinem Kupferblech mit der Säure in die Retorte zu geben.

H. Diez*) nimmt Veranlassung demgegenüber auf die Vorzüge der alten Methode, Behandeln der verdünnten Säure mit Schwefelwasserstoff, aufmerksam zu machen.

Neue Bereitungsweise von Schwefelwasserstoff. John Galletly**) gibt an, dass eine Mischung von gleichen Theilen Paraffin und Schwefel beim Erhitzen nicht weit über dem Schmelzpunkte des Schwefels einen continuirlichen, lange Zeit fortdauernden Strom von Schwefelwasserstoff liefere und empfiehlt dieses Verfahren zur Darstellung von Schwefelwasserstoff in Laboratorien.

Zur Bereitung der Flusssäure. Ein Hauptübelstand bei der Darstellung von Flusssäure ist, dass bei der Behandlung von Flussspath mit Schwefelsäure eine überaus harte Verbindung entsteht, so dass der in der Platinretorte hinterbleibende Rückstand nur schwer zu entfernen ist. Nach A. P. S. Stuart***) vermeidet man diese Unannehmlichkeit dadurch, dass man statt Flussspath ein Gemisch von gleichen Theilen Flussspath und Gyps anwendet. Der nach Einwirkung der Schwefelsäure hinterbleibende Rückstand lässt sich dann durch Wasser leicht entfernen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Erkennung des Kali's durch die Flamme. Zu den bisher gebräuchlichen Mitteln, die Färbung der Kaliflamme bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natron-, Lithion- und Kalkverbindungen durch Auslöschen der von den letztgenannten Körpern herrührenden Strahlen sichtbar zu machen, dem Kobaltglase und der Indigolösung, hat H. B. Cornwall†) noch ein neues hinzugefügt, eine Lösung von übermangansaurem Kali.

*) N. Jahrb. f. Pharm. **37**, 203.

) Chem. News **24, 162.

***) American Chemist **2**, 384.

†) Ebend. **2**, 366.

Verfasser füllt dieselbe in ein Hohlprisma von 8 Zoll Länge, das am einen Ende so dünn wie möglich zuläuft, am anderen Ende 1 Zoll lichte Weite besitzt. Die Concentration der Lösung wird so gewählt, dass 1,5 Zoll vom dicken Ende die kräftigste Natron- oder Lithionflamme vollständig ausgelöscht wird.

Das Vermögen der Lösung von übermangansaurem Kali bei völliger Zurückhaltung der Natron- und Lithionstrahlen die Kalistrahlen durchzulassen soll ein sehr bedeutendes sein, so dass diese neue Probe den bisher üblichen bei weitem vorzuziehen sei und in ihren Resultaten einem guten Spectralapparat kaum nachstehe.

Statt einer Lösung von übermangansaurem Kali kann man nach dem Verfasser auch eine von Anilinfarben bereitete anwenden, wenn sie in durchfallendem Lichte genau dieselbe Farbennuance besitzt; man bereitet sie durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Anilinblau mit wenigen Tropfen von Hofmann's Violett oder einem anderen Anilinroth. Ist die Lösung zu blau, so ist Gefahr vorhanden, dass die Natronflamme, ist sie zu roth, dass die Lithionflamme durchscheint, man muss deshalb die Bereitung der Lösung sehr sorgfältig ausführen und unter steter Vergleichung mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, indem man beide nach dem Himmel, aber nicht direct nach der Sonne, hält und durchsieht.

Zur Bestimmung kleiner Manganmengen verwendet Thomas M. Chatard*) die von Hoppe-Seyler zur qualitativen Erkennung des Mangans angegebene Reaction, welche auf der Bildung von Uebermangansäure beruht. Letztere findet statt wenn man Manganverbindungen mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd kocht. Aus der gebildeten Uebermangansäure, welche mit einer Normallösung von oxalsaurem Ammon, von der 1 CC. 0,0005467 Grm. Mn entsprach, titrirt wurde, ergab sich die Menge des vorhandenen Mangans.

Verfasser fand mittelst dieser Methode in einem Dolomit folgende Mengen Mangan.

3,1300 Grm. Subst.	erfordert	39,0 CC. der Normallös.	= 0,0216 Grm. Mn	= 0,069 %
2,781 „ „	„	33,2 „ „ „	= 0,0181 „ „	= 0,065 %
2,0998 „ „	„	24,5 „ „ „	= 0,0134 „ „	= 0,063 %
1,8671 „ „	„	23,5 „ „ „	= 0,0128 „ „	= 0,062 %

Mittel 0,065 % Mn.

*) Americ. Journ. of Science and Arts, vol. 50. Vom Verf. eingesandt.

In einem Kalkstein wurden gefunden:

3,4316 Grm. Subst. erforderten	120 CC. Normallös.	= 0,0656 Grm. Mn	= 1,92 %
2,2809 „ „ „	83,5 „ „	= 0,04564 „ „	= 2,00 %
4,0697 „ „ „	153,5 „ „	= 0,0838 „ „	= 2,05 %

Mittel 1,99 % Mn.

Die Methode eignet sich jedoch nach dem Verfasser nur zur Bestimmung kleiner Mengen von Mangan, da bei grösseren die Ueberführung in Uebermangansäure niemals eine vollständige ist.

Maassanalytische Bestimmung des Kupfers durch Cyankalium. Im Jahre 1851 veröffentlichte Parkes im Mining Journal zuerst die Methode, Kupfer in ammoniakalischer Lösung durch Cyankalium maassanalytisch zu bestimmen. Später wurde das Verfahren Gegenstand wiederholter Discussion und vieler Abhandlungen. Unter Anderen hat auch de Lafollye dieselbe, wie in dieser Zeitschrift **6**, 227 berichtet, in Compt. rend. **64**, 83 als neu empfohlen.

Herr de Lafollye hält es für nöthig, seinen eben citirten Aufsatz fast wörtlich und nur mit Hinzufügung weniger Sätze noch einmal in den Compt. rend. **74**, 1104 abdrucken zu lassen. Dies veranlasst Yvon*) zur Publication seiner Erfahrungen über die Methode. Da die Abhandlung nichts wesentlich neues enthält, begnüge ich mich mit dem Hinweis auf dieselbe. Yvon schreibt in seiner Abhandlung die Urheberschaft der Methode Buignet zu, welcher dieselbe jedoch erst 1859 (Bulletin de l'Academie de Médecine und Journ. de Pharm. et de Chim. **35**, 168) veröffentlichte.

Da die Aufsätze von de Lafollye und Yvon bereits anfangen die Runde durch viele wissenschaftliche Zeitschriften zu machen, so glaubte ich auf die thatsächlichen Verhältnisse hinweisen zu sollen.

Maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure. E. Fleischer**) hat sich bemüht, die Wildenstein'sche Methode zur volumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure***) (Titrirung der SO_3 mit BaCl und Zurückmessen des Barytüberschusses durch eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali; in neutralen Lösungen direct, in sauren nach vorherigem Zusatz von kohlensäurefreiem Ammon bis zum schwachen Vorwalten), welche bisher nur für die Salze der Alkalien ausführbar war, auch einer allgemeineren Anwendung zugänglich zu machen.

*) Compt. rend. **74**, 1252.

) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **5, 312.

***) Diese Zeitschr. **1**, 323.

Aus der sehr ausführlichen Abhandlung hebe ich folgende Punkte als neu und beachtenswerth hervor:

1) Saure Lösungen werden vor der Titrirung erst mit kohlensäurefreiem Ammon bis zum schwachen Vorwalten versetzt. Da man nun fast nie sicher ist, ein absolut kohlensäurefreies Ammon zu besitzen, so zieht es der Verfasser, obwohl sich dasselbe durch Zusatz von Kalkwasser leicht herstellen liesse, doch vor jede möglicher Weise vorhandene Spur von Kohlensäure dadurch abzuscheiden, dass man zu der ammoniakalischen schwefelsäurehaltigen Lösung vor dem Zusatze von Chlorbaryum ein paar Tropfen Chlorcalcium oder essigsaure Kalklösung fügt und kocht.

2) Bittersalz, Zink- und Cadmiumvitriol können, da sie sämmtlich in salmiakhaltigem Ammon löslich sind, diese Lösung farblos ist und sich unwirksam gegen chromsaures Kali verhält, auf gleiche Weise wie die Alkalisulfate auf ihren Schwefelsäuregehalt geprüft werden. Man hat eben nur nöthig, sie unter Salmiakzusatz in Ammon zu lösen, etwas Chlorcalcium zuzusetzen, zum Sieden zu erhitzen und dann, wie bekannt, mit Chlorbaryum und chromsaurem Kali zu titriren.*)

3) Auch die schwefelsauren Salze von NiO, CoO und CuO können bekanntlich durch Salmiakzusatz in ammoniakalische Lösung gebracht werden; jedoch sind solche Lösungen gefärbt und gestatten daher nicht die bisherige Enderscheinung (die Gelbfärbung der Flüssigkeit) zu benutzen. Verfasser schlägt deshalb eine neue Tüpfelprobe als Endreaction vor, vermittelst welcher man einen kleinen Ueberschuss an chromsaurem Kali nachweisen kann. Das dazu nöthige Reagens ist eine ammoniakalische Bleilösung. Ihre Bereitung geschieht am besten dadurch, dass man ein nicht zu kleines Reagensglas etwa zu $^1/_5$ mit recht kohlensäurefreiem Ammon füllt und dann mit Bleiessiglösung vollgiesst. Die Flüssigkeit bleibt klar und hat einen opalisirenden Schein.**)

Setzt man einen nicht zu kleinen Tropfen dieser Lösung (am besten mit einem Glasröhrchen von 2—3 Mm. Lumen) auf eine weisse Porzellanplatte und fügt ein oder zwei Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali, welche auch nur $^1/_{300000}$ ihres Gewichts Chromsäure und ausserdem nicht zu wenig Salmiak und Ammon enthält, hinzu, so ent-

---

*) In gleicher Weise kann auch das schwefelsaure Silberoxyd untersucht werden.

**) Allerdings ist eine solche Lösung kaum eine halbe Stunde haltbar, jedoch genügt dies für eine Analyse.

steht sogleich ein charakteristischer rothgelber Niederschlag, welcher sogar noch bei 400000facher Verdünnung der Chromsäure wenn auch minder deutlich erscheint. Fügt man einer solchen stark verdünnten Chromatlösung ein paar Tropfen Chlorbaryumlösung hinzu und erwärmt zum Sieden, so tritt die Reaction mit der Bleiprobe nicht ein, sondern es bildet sich nur ein fast weisser Niederschlag von Chlorblei. Ein Beweis, dass der chromsaure Baryt von 300000 Theilen dieser Flüssigkeit nicht gelöst wird. Enthielt die Chromatflüssigkeit salpetersaure Salze, Kupferoxyd, Nickel-, Kobalt-, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Magnesia- oder Kalksalze, so wird auch bei ziemlich bedeutenden Mengen dieser Körper die Reaction nicht im Mindesten beeinträchtigt. Auch schwefelsaure, oxalsaure und phosphorsaure Salze (welche übrigens vor der Titrirung abgeschieden werden können, oder wie die schwefelsauren, wegen des Chlorbaryumzusatzes nicht in Lösung sein können) in nicht zu grosser Menge, verhindern die Bildung des Chlorblei-Chromats eben so wenig als sie chromsaurer Baryt, welchen der Probetropfen aufgeschlämmt enthält, hervorruft.

Man ist somit in der Lage, mittelst dieser Reaction sehr kleine Mengen Chromsäure nachzuweisen, ohne von der Färbung der zu titrirenden Flüssigkeit beeinträchtigt zu werden. In Folge dessen lässt sich durch Anwendung derselben die Wildenstein'sche Methode, welche ursprünglich nur für farblose Lösung brauchbar war, auch für die Sulfate des Kupfers, Nickels und Kobalts, nachdem dieselben in ammoniakalische Lösung gebracht worden, ausführen.

Eine neue Reaction auf Wismuth, welche sich durch Einfachheit und Schärfe auszeichnet, hat v. Kobell*) angegeben.

Die zu untersuchende Substanz wird, falls sie schwefelfrei ist, mit einem Gemenge von gleichen Theilen Jodkalium und Schwefelblumen (enthält die Substanz den zur Zersetzung des Jodkaliums erforderlichen Schwefel, so genügt natürlich das Jodkalium allein) auf Kohle vor dem Löthrohre in gewöhnlicher Weise behandelt. Ein sehr flüchtiger intensiv scharlachroth gefärbter Beschlag von Wismuthjodid verräth sofort Spuren des Metalles, welche keine der bisher bekannten Reactionen nachzuweisen im Stande war. Auf diese Weise hat z. B. Richter in Freiberg in dem derben Weissnickeleisen (Chloantit) der Schneeberger Gegend stets

*) Berggeist 1872 No. 9. Sitzungsber. der k. bayer. Akad. d. Wissensch. zu München 1871, Heft II, p. 167.

Wismuth gefunden, während die krystallisirten Varietäten frei davon sind. Bleihaltige Substanzen in derselben Weise behandelt geben einen tief gelben Beschlag, ihre Anwesenheit beeinträchtigt die Wismuthreaction nicht.

Reactionen der Pyroschwefelsäure. E. Drechsel*) gibt in einer vorläufigen Mittheilung zwei der Pyroschwefelsäure eigenthümliche Reactionen an.

1) Wird fein gepulvertes pyroschwefelsaures Kali**) mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat einige Zeit zum Kochen erhitzt, so enthält der Rückstand bedeutende Mengen von unterschwefligsaurem Salz. Dasselbe lässt sich leicht nachweisen, wenn man den Rückstand, nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol, in kaltem Wasser löst und schnell mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kadmiumoxyd zusammenbringt. Letzteres zersetzt alles etwa noch in der Lösung befindliche alkalische Schwefelmetall unter Bildung von kohlensaurem Kali. Die vom überschüssigen Kadmiumsalz abfiltrirte Flüssigkeit gibt alle Reactionen der unterschwefligen Säure.

2) Erhitzt man pyroschwefelsaures Kali mit einer alkoholischen Lösung von Aethyloxyd-Natron längere Zeit zum Sieden, so bildet sich ziemlich viel ätherschwefelsaures Salz. Da dieses in absolutem Alkohol nicht löslich ist, so verfährt man zu seiner Nachweisung folgendermaassen. Nachdem man längere Zeit gekocht hat, setzt man zu der siedenden Flüssigkeit nach und nach so viel Wasser, dass der Alkoholgehalt derselben auf 70—75 % sinkt, erhält noch einige Zeit im Sieden, filtrirt und dampft ein. Das hierbei hinterbleibende Salz enthält kohlensaures, ätherschwefelsaures und ganz geringe Spuren schwefelsauren Kalis resp. Natrons. Weingeist zieht hauptsächlich das ätherschwefelsaure Salz aus, welches unter dem Mikroskop in rhombischen Täfelchen krystallisirt erhalten wird; die verdünnte wässrige Lösung des Salzes gab mit etwas Salzsäure und Chlorbaryum nur eine äusserst geringe Trübung. Beim Kochen dagegen schieden sich nach und nach ziemlich reichliche Mengen von schwefelsaurem Baryt aus, herrührend von der Zersetzung der Aetherschwefelsäure. Beim Erhitzen des trockenen Salzes auf dem Platinblech entwickelte sich ein angenehm ätherischer Geruch, gleichzeitig schwärzte sich die Masse.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **5**, 367.

**) Durch Erhitzen von geschmolzenem saurem schwefelsaurem Kali bis zur gelinden Rothgluth und Erkaltenlassen dargestellt.

Eisenchloridlösung als Reagens auf Jod. Wie bekannt, löst sich Jod in gewissen aber veränderlichen Mengenverhältnissen, sei es durch Zerreiben, sei es in der Siedehitze, in gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten auf, in welchen es durch gewöhnliche Reagentien nicht mehr zu erkennen ist.*) Tessier**) hat nun gefunden, dass sich die bekannte Fähigkeit des Eisenchlorids, Jod aus seinen Lösungen abzuscheiden, auch hier mit Vortheil verwenden lässt. Wenn nämlich einer solchen zugleich jod- und tanninhaltigen Flüssigkeit bei 30 ^{0} R. einige Tropfen einer neutralen Eisenchloridlösung zugesetzt werden, so wird das Jod sofort frei und kann erkannt werden, wenn man einen inwendig mit Stärkekleister bestrichenen kleinen Glastrichter verkehrt über das Gefäss stellt. Statt dieser Combination kann man auch zwei aufeinander gelegte Uhrgläser benutzen.

Bestimmung der Salpetersäure. Zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser schlägt F. Schulze***) neuerdings nachstehende Modification des Schlösing'schen Verfahrens vor.

Das zuvor durch Eindampfen einigermaassen concentrirte Wasser bringt man in ein mit einer Gasleitungsröhre verbundenes Kölbchen, treibt durch Kochen die Luft aus und verschliesst mittelst eines Kautschukverschlusses luftdicht. Den nach einiger Zeit im Inneren durch Abkühlung entstandenen verminderten Druck benutzt man zur Einführung von etwas Salzsäure und Eisenchlorürlösung durch das Gasleitungsrohr. Das in Folge davon gebildete Stickoxydgas wird durch Kochen in ein Messrohr (von Geissler in Bonn zu diesem Zwecke construirt) übergetrieben und gemessen. Die dem Gase allenfalls noch beigemengte geringe Quantität Stickgas ermittelt man durch Absorption des Stickoxyds mit Eisenchlorürlösung. Nach den bisherigen Beobachtungen involviren die im Wasser enthaltenen organischen Substanzen keine wesentlichen Fehler des Verfahrens und der durch die Tension der mit überdestillirenden Salzsäure bewirkte Fehler in der Messung des Gasvolumens wurde zu gering gefunden, um deshalb irgend welche Abänderung des Verfahrens für nöthig zu halten.

Auf Seite 91 dieses Jahrganges unserer Zeitschrift ist über ein Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure berichtet, welches A. Wagner

*) Siehe diese Zeitschr. **6**, 447.

**) Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1871, p. 285.

***) N. Repert. d. Pharm. **20**, 700.

angegeben hat. Dasselbe gründet sich darauf, dass beim Schmelzen von Salpeter mit kohlensaurem Natron und Chromoxyd unter Luftabschluss eine der vorhandenen Salpetersäure entsprechende Quantität von Chromsäure einerseits und eine verhältnissmässige Menge Stickoxyd andererseits gebildet wird.

Während der Verfasser damals empfahl, die bei diesem Prozess gebildete Chromsäure zu bestimmen und daraus die Salpetersäure zu berechnen, macht er in einer neuen Veröffentlichung*) darauf aufmerksam, dass man die Menge der Salpetersäure eben so gut durch Bestimmung des gebildeten Stickoxyds finden könne. Wagner räth jedoch nicht, wie dies in der oben besprochenen Abhandlung Schulze thut, das Stickoxyd zu messen, sondern er oxydirt das Stickoxyd vermittelst Sauerstoffs zu Salpetersäure, lässt dieselbe durch Normal-Natronlauge absorbiren und bestimmt deren Ueberschuss mit Normalschwefelsäure.

Die Ausführung des Versuches ist sehr einfach. In eine hinten zugeschmolzene Glasröhre gibt man etwa $^3/_4$ Grm. doppeltkohlensaures Natron, hierauf in entsprechendem Abstand das Gemenge von abgewogenem Salpeter (etwa 0,5 Grm.), ungefähr 3 Grm. Chromoxyd und 1 Grm. kohlensaures Natron. An das offene Ende der Röhre wird ein Gasleitungsröhrchen befestigt. Zum Auffangen des entweichenden Stickoxydgases dient ein Glascylinder (oder auch ein starkwandiger Glaskolben) von mindestens 300 CC. Inhalt, welcher mit Quecksilber gefüllt in der Quecksilberwanne umgestürzt ist.

In diesen Cylinder lässt man eine abgemessene, ausreichende Menge verdünnter Normalnatronlauge aufsteigen und dann noch etwa 100 CC. reines Sauerstoffgas.

Nachdem durch kurzes Erhitzen des doppeltkohlensauren Natrons die Luft aus der Röhre verdrängt ist, bringt man die Gasleitungsröhre in die Quecksilberwanne unter die Oeffnung des Cylinders. Durch zehnminutenlanges Erhitzen der Röhre ist die Reaction beendigt und man treibt dann schliesslich den noch in der Röhre befindlichen Rest von Stickoxyd durch Erhitzen des doppeltkohlensauren Natrons in den Cylinder über. Man führt nun noch einen Ueberschuss von Sauerstoff in das Absorptionsgefäss ein und lässt eine Viertelstunde unter häufigem Umschütteln stehen. Die Normalnatronlauge hat dann die entwickelte Kohlensäure, sowie die aus dem Stickoxyd regenerirte Salpetersäure

*) Dingl. polytechn. Journ. **201**, 420.

absorbirt. Letztere wird wie oben durch Titriren mit Normalschwefelsäure bestimmt.

Bei Bestimmungen mit reinem Salpeter erhielt Verfasser gut stimmende Zahlen.

Die Gegenwart organischer Substanzen beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode natürlich sehr. Dieselben lassen sich jedoch, wenn sie im Verhälsniss zur Salpetersäure nicht zu sehr überwiegend sind, nach dem Verfasser auf folgende Art entfernen, die besonders zur Untersuchung von Trinkwassern auf Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen geeignet sein dürfte. Das Wasser wird nach Zusatz von kohlensaurem Natron und chemisch reinem übermangansaurem Kali gekocht und eingedampft. Die organischen Substanzen werden hierdurch theils zerstört, theils in Oxalsäure verwandelt, welch letztere dann durch übermangansaures Kali nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ebenfalls leicht zerstört wird. Stellt man dann durch Barytwasser die alkalische Reaction wieder her und dampft mit kohlensaurem Natron zur Trockne, so ist der Rückstand zur Untersuchung nach der eben besprochenen Methode geeignet.

Verfahren zur Bestimmung der bei der Explosion des Nitroglycerins sich entwickelnden Gase. Wollte man grössere Mengen von Nitroglycerin im Eudiometer mit Knallgas vermittelst des electrischen Funkens explodiren lassen, so würde unfehlbar der Apparat zertrümmert werden; mit kleineren Quantitäten Nitroglycerins kann man jedoch wie L. L'Hote*) gefunden hat, die Operation gefahrlos vornehmen. Das Nitroglycerin wird zu dem Ende vermittelst einer Pipette mit capillarer Spitze in kleine hohle Perlen von dünnem Glase gefüllt, welche 5—6 Milligramme davon fassen.

Zur Ausführung der Analyse bringt man zunächst 10 CC. elektrolytisches Knallgas, dann die das Nitroglycerin enthaltende Perle in das Eudiometer und lässt hierauf den elektrischen Funken durchschlagen; das Nitroglycerin detonirt und liefert eine messbare Gasmenge, welche in gewöhnlicher Weise analysirt werden kann.

Auch für die Analyse der bei der Detonation anderer, namentlich zusammengesetzter explosiver Substanzen, sich bildenden Gase wird man dieses Verfahren anwenden können. Von pikrinsaurem Kali z. B. kann man, wie der Verfasser angibt, 20—25 Milligramme der Operation unterwerfen.

*) Compt. rend. **73**. 1013.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber die Lex'sche Ammoniak-Chlorkalk-Reaction auf Phenol. Nach E. Salkowski*) erfordert die Ausführung dieser Reaction einige Vorsichtsmaassregeln, bei deren Vernachlässigung sie leicht, namentlich bei grosser Verdünnung, gänzlich fehl schlägt. Man setzt zu der zu prüfenden Flüssigkeit ca. $^1/_4$ Vol. Ammon, dann einige Tropfen Chlorkalk-Lösung (das Filtrat von 1 Th. Chlorkalk auf 20 Th. Wasser) und erwärmt gelinde nicht bis zum Kochen; bei stärkerem Gehalt an Carbolsäure tritt die Blaufärbung sofort ein, bei geringerem Gehalt muss man einige Minuten bis eine Viertelstunde stehen lassen. Zu starkes Erhitzen vernichtet die Reaction, ebenso auch zu starker Chlorkalkzusatz, mit dem man daher sehr vorsichtig sein muss. Man kann sich von der Schädlichkeit zu grossen Chlorkalkzusatzes leicht überzeugen, wenn man zu derselben sehr verdünnten Carbolsäurelösung, die sich in 2 Reagensgläsern befindet, das eine Mal nur wenige Tropfen Chlorkalk setzt, das andere Mal mehr und sonst beide gleich behandelt. Indessen auch der entgegengesetzte Fehler kann vorkommen: eine blau gewordene Flüssigkeit entfärbt sich nicht selten beim Stehen und wird dann durch erneuten Chlorkalk-Zusatz wieder blau. Sehr verdünnte Lösungen färben sich nur grün, beide Farben, die blaue wie die grüne, gehen beim Ansäuern mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Roth über. Nach Salkowski gibt die Reaction, vorsichtig ausgeführt, bei $^1/_{4000}$ noch eine sehr starke Blaufärbung, während man mit Eisenchlorid bei $^1/_{2000}$ absolut keine Reaction mehr bekommt.

Erkennung von Nitrobenzol im Bittermandelöl. Nach Mittheilungen von A. Henninger wendet Bourgoin**) zur Erkennung von Nitrobenzol im Bittermandelöl Kalilauge an. Mischt man zwei Theile des fraglichen Oels mit einem Theil Kalilauge, so färbt sich bei Gegenwart von Nitrobenzol die Mischung grün. Zusatz von Wasser theilt die Flüssig-

*) Archiv der Physiologie, Bd. 5, p. 353.

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 5, p. 293.

keit in zwei Schichten, die untere von gelber, die obere von grüner Farbe; über Nacht verwandelt sich die grüne Färbung in eine rothe. In der Wärme, sowie bei Gegenwart von Alkohol finden im Allgemeinen dieselben Erscheinungen statt.

Ueber einige Reactionen des Chinins und des Morphins. Nach den Untersuchungen von F. A. Flückiger*) lässt sich die bekannte Grünfärbung einer Chininlösung bei einer Verdünnung von 1 : 4000 noch mit Sicherheit hervorrufen, wenn man zu derselben ohne zu schütteln, ungefähr $^1/_{10}$ Volumen Chlorwasser giesst und nun einen Tropfen Ammoniak in die Flüssigkeit fallen lässt. Dann erst mischt man letztere durch leichte Bewegung des Glases, ohne heftiges Schütteln. So theilt sich allmählich die anfangs auf eine bestimmte Zone beschränkte prachtvoll grüne Farbe der ganzen Flüssigkeit mit. Während das Thalleiochin selbst einigermaassen beständig ist, geht doch die in so verdünnter Auflösung eintretende Färbung rasch vorüber. Die Reihenfolge der Zusätze ist von Wichtigkeit; verfährt man in der angegebenen Weise, so erhält man noch eine grüne Zone, wenn nur $^1/_{5000}$ Chinin zugegen ist. Aber eine leichte Veränderung des Verfahrens, über die man sich oft kaum Rechenschaft geben kann, bedingt bei $^1/_{5000}$ schon leicht einen Misserfolg. Derselbe tritt z. B. leicht ein, wenn man Gefässe anwendet, welche schon zu dieser Reaction gedient, aber keine absolute Reinigung erfahren haben.

Diesen Versuchen zufolge gehört, wenigstens praktisch gesprochen, die Thalleiochin-Reaction keineswegs zu den sehr empfindlichen. Nach Kerner**) zwar liesse sie sich bis zu $^1/_{20000}$ treiben, wenn sie in 3 Decimeter langen Röhren ausgeführt wird; doch ist Flückiger dieses nicht gelungen.

Durch Vogel ist gezeigt worden, dass eine rothe Lösung entsteht, wenn man so verfährt, wie bei der Thalleiochin-Reaction, jedoch gleich anfangs oder unmittelbar nach dem Chlorwasser einen Tropfen gesättigter Auflösung gelben oder rothen Blutlaugensalzes zusetzt. Flückiger findet diese Reaction weniger empfindlich als die grüne, nämlich nur bis ungefähr $^1/_{2500}$ reichend.

Weit geringere Mengen Chinin lassen sich unter günstigen Umständen nachweisen durch Anwendung der Fluorescenz wie sie von Kerner und

---

*) Neues Jahrb. der Pharm. Bd. 136.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9 (1870) 134.

früher schon vom Verf. vorgeschlagen worden ist *). Nur ist zu beachten, dass sie saure ungefärbte Flüssigkeiten voraussetzt. — Die Bitterkeit der Chininlösungen ist bei $^1/_{100000}$ schon vollkommen verschwunden.

Flückiger hat versucht, zur Erzeugung der grünen Farbe Brom statt des Chlors herbeizuziehen und dabei den Vortheil grösserer Beständigkeit und Empfindlichkeit wahrgenommen, sobald es sich um verdünnte Chininlösungen handelt. In gelösten Chininsalzen ruft nämlich das Brom einen weissen Niederschlag hervor, wenn $^1/_{2500}$ oder mehr Chinin zugegen ist, und diese Trübung verhindert oder beeinträchtigt die Färbung. Da dieses bei dem Chlor nicht der Fall ist, so eignet sich letzteres besser zur Erzeugung des Chiningrüns in concentrirteren Lösungen. Durch Brom aber lässt sich die Reaction noch hervorrufen, wenn blos $^1/_{20000}$ Chinin vorhanden ist. Doch sind auch bei Anwendung von Brom gewisse Bedingungen einzuhalten.

Man gibt die zu prüfende Flüssigkeit in einen Reagens-Cylinder, welcher sehr klein sein kann, aber von der Flüssigkeit nur zu $^1/_5$ gefüllt sein darf. Ueber dieselbe hält man die offene Mündung eines kleinen Gefässes mit Brom und lässt blos dessen Dampf ohne zu schütteln herabsinken. Es muss von der obersten Flüssigkeitsschicht so viel Bromdampf aufgenommen werden, dass sie gelblich erscheint, was man durch sanfte Bewegung leicht so erreicht, dass über der Flüssigkeit auch noch Bromdämpfe sichtbar bleiben, während die unterste Flüssigkeitsschicht nicht gefärbt ist. Diese Bromirung muss sehr rasch ausgeführt werden; ein Ueberschuss an Brom so gut wie ein Mangel daran verhindert die Reaction. Nach dieser Vorbereitung lässt man an der Wand des Rohres oder Kelches einen Tropfen Ammoniak herunterfliessen und neigt die Flüssigkeit hin und her. So erhält man eine grüne in blau übergehende Schicht von weit tieferer Färbung als im Falle des Chlorwassers. Sie ist auch beständiger und gewinnt oft nach kurzem Stehen noch an Intensität, während die durch Chlor hervorgerufene nach dem ersten Augenblicke nicht mehr an Reinheit oder Tiefe der Färbung zunimmt.

Wer sich die Mühe nimmt, Chlor und Brom in dieser Richtung zu prüfen, wird unbedingt dem letztern den Preis zuerkennen. Die Vergleichung lässt sich am einfachsten durchführen, ohne die Herstellung verdünnter Lösungen bestimmten Gehaltes vorauszusetzen, wenn man von

*) Diese Zeitschr. 1, 373. — Kopp-Will'scher Jahresbericht 1862.

dem gewöhnlichen Chininsulfat ausgeht. Schüttelt man es mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge kalten Wassers, so wird das Filtrat ungefähr $^1/_{1000}$ Chinin (nicht Sulfat) enthalten; verdünnt man mit gleich viel Wasser, so ist diese nun auf annähernd $^1/_{2000}$ gestellte Lösung ganz geeignet, die grüne Reaction in prächtigster Weise zu zeigen. Bringt man sie auf ungefähr $^1/_{4000}$, so wird der Unterschied zu Gunsten des Broms augenfällig und bei noch weiter getriebener Verdünnung bleibt die Reaction bei Anwendung von Chlor alsbald aus, lässt sich aber vermittelst Brom noch bei $^1/_{20000}$ hervorrufen. Man hüte sich jedoch im einen wie im andern Falle, das Urtheil auf einen einzigen Misserfolg zu gründen. Unter allen Umständen gehört die Thalleiochin-Reaction zu den delicaten; bei Ueberschuss von Chlor oder Brom, aber auch bei zu geringem Zusatze bleibt sie aus und es gibt kein Mittel, die Bedingungen vollkommen scharf und unfehlbar einzuhalten; Uebung macht auch hier den Meister.

Die Vogel'sche Reaction mit Blutlaugensalz lässt sich eben so gut mit Brom wie mit Chlorwasser hervorrufen, doch ohne auffallende Steigerung ihrer Empfindlichkeit.

Das Chinin ist nicht das einzige Alkaloid, welches durch Chlor in auffallender Weise angegriffen wird; schon Pelletier*) hat eine Reihe anderer Basen nach dieser Richtung geprüft und gefunden, dass namentlich das Morphin sich in dieser Hinsicht auszeichnet. Alle neueren Untersuchungen haben in höchst interessanter Weise bestätigt, dass das Molecül des Morphins chemischen Agentien sehr leicht in verschiedenster Weise Angriffspunkte darbietet. Werden Morphinsalze in Lösung so behandelt wie die Chininsalze zur Hervorrufung des Chiningrüns, so tritt in den ersteren eine rothe Färbung auf, welche aber bald in braun übergeht. Der Zusatz von Chlorwasser schon färbt die Morphinlösung gelblich, während Chininlösungen ungefärbt bleiben.

So energisch aber auch Chlor und Ammoniak vereint auf das Morphin einwirken; so hört doch schon bei Verdünnung auf $^1/_{1000}$ die Reaction beinahe auf. Eine Flüssigkeit, welche nur so viel Morphin enthält, wird eben noch schwach röthlich gefärbt, bei weiterer Verdünnung nicht mehr verändert. Nimmt man statt des Chlorwassers Brom zu Hülfe, so erleiden die Morphinsalze keine auffallende Veränderung.

---

*) Annalen der Pharmacie Bd. 29, 48 bis 58.

Die durch Morphin bewirkte Abscheidung von Jod aus der Jodsäure hingegen ist eine empfindliche Reaction, besonders wenn man das Jod in Schwefelkohlenstoff übertreten lässt. Auf einer weissen Unterlage lässt sich die röthliche Färbung des von letzterer Flüssigkeit aufgelösten Jods noch tagelang erkennen, selbst wenn nur $^1/_{10000}$ Morphin in der Auflösung vorhanden war.

Morphin und Chinin sind an ihren Reactionen leicht von einander zu unterscheiden; für den Fall gleichzeitiger Anwesenheit beider Basen lässt sich in Betreff der Chlorwasser-Reaction das Folgende aus den obigen Beobachtungen ableiten.

Schon die durch Chlorwasser allein eintretende, von dem Chinin nicht veranlasste Färbung verräth dem sehr kundigen Auge, dass nicht nur Chinin zugegen sein kann, aber diese so schwache gelbliche Färbung muss übersehen werden, wenn sich nicht hierauf ganz eigens die Aufmerksamkeit richtet. Nach Zusatz von Ammoniak wird das Talleiochin alsbald braun werden, wenn das Morphin vorwaltet und überhaupt in der Flüssigkeit zu mehr als $^1/_{1000}$ vorhanden ist. Wenn aber das Morphin weniger beträgt, so wird es durch Chlorwasser und Ammoniak wenig mehr verändert. Ist zugleich Chinin, gleichgültig ob viel oder wenig, vorhanden, so wird die Grünfärbung deutlich hervortreten, insofern nicht unter $^1/_{5000}$ Chinin in der Flüssigkeit enthalten ist. Ob also die Chininreaction durch die Gegenwart des Morphins beeinträchtigt werde, d. h. braun ausfalle oder nicht, hängt nicht sowohl ab von dem relativen Verhältnisse beider Alkaloide (oder ihrer Salze) als vielmehr von dem Grade der Verdünnung. Setzen wir ein Gemenge beider mit stark vorwaltendem Morphin voraus, so wird man mit Chlorwasser und Ammoniak die dunkelbraune Färbung erhalten müssen, sofern man zur Auflösung des Gemenges nur so viel Wasser oder verdünnte Säure anwendet, dass z. B. schon in . . . 200 . . . 300 . . . 500 Theilen oder weniger ein Theil Morphin vorhanden ist. Ganz die gleiche Probe der Alkaloide gibt aber die reinste grüne Chininreaction, wenn die Verdünnung mit Bezug auf das Morphium $^1/_{1000}$ erreicht oder überschreitet, selbst wenn auf 2000 . . . 3000 . . . Theile der Auflösung nur ein Theil Chinin kommt. Mit andern Worten: Morphinsalz, welches Chininsalz enthält, oder umgekehrt wird dem prüfenden Chemiker beliebig, je nachdem er die hier entwickelten Bedingungen einhält, die Reaction des einen oder des anderen Alkaloids darbieten.

Flückiger's Versuche führen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Thalleiochin-Reaction erreicht, wenigstens für die Praxis ihre Grenze bei $^1/_{4000}$ bis $^1/_{5000}$.

2. Die Vogel'sche Reaction mit Blutlaugensalz ist weniger empfindlich. *)

3. Für verdünnte Chininlösungen empfiehlt sich die Brom-Reaction mehr, indem sie noch $^1/_{20000}$ der Base anzuzeigen im Stande ist, ausserdem länger dauert.

4. Durch Chlorwasser und Ammoniak kann $^1/_{1000}$ Morphin noch erkannt werden.

5. Die Jodsäure-Reaction geht 10 Mal weiter.

6. Brom und Ammoniak leisten mit Hinsicht auf das Morphin nichts.

7. In einem Gemenge von Salzen des Chinins und Morphins lässt sich, unter den mitgetheilten Bedingungen, durch Chlor mit Ammoniak nach Belieben die Reaction des Chinins oder des Morphins hervorrufen.

Nachweisung von Trauben- und Milchzucker. Als neues Reagens zum Nachweis von Glycose in diabetischem Urin empfiehlt Campani**) eine Mischung von concentrirtem Bleiessig mit einer verdünnten Lösung von krystallisirtem essigsaurem Kupferoxyd. Zu etwa 5 CC. dieser Lösung setzt man von der auf Glycose zu prüfenden Flüssigkeit und erhitzt zum Sieden. Ist Traubenzucker zugegen, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und setzt nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag ab. Das Reagens soll noch bei $^1/_{100}$ % Glycose empfindlich sein. Bei grösseren Mengen von Traubenzucker, über 1 %, färbt sich die Flüssigkeit bei einige Minuten lang fortgesetztem Sieden orangeroth und setzt bald einen ebenso gefärbten Niederschlag ab, welcher jedoch nach einiger Zeit eine schmutzig gelbe Farbe annimmt. Gegen Rohrzucker verhält sich das Reagens indifferent. Eine verdünnte Lösung von Milchzucker wird gelb, eine concentrirtere roth gefärbt und setzt nach längerem Sieden einen ziegelrothen Niederschlag ab. Campani empfiehlt umgekehrt eine Lösung von Traubenzucker mit Bleiessig zum Nachweis von Spuren von Kupfer.

---

*) Nach früheren Versuchen (Diese Zeitschr. 1, 1861, 373) hatte Flückiger geglaubt, sie reiche viel weiter.

**) Archiv der Pharm. Bd. 198, p. 51.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Ueber die einfachste Art der Bestimmung des Moleculargewichts aus dem Dampfvolum. Da die Moleculargewichte flüchtiger Körper die Gewichte gleicher Volume Dampf ausdrücken, so wird, wenn man eine Anzahl solcher Substanzen in dem Verhältniss der Mol.-Gewichte abwägt, sie in gleich weite und lange mit Quecksilber gefüllte Gasmessröhren bringt und die letzteren zusammen auf dieselbe Temperatur erhitzt, in allen sich der nämliche Quecksilberstand einstellen. Diese Thatsache benutzt H. Landolt,*) als Bestimmungsmethode der Moleculargewichte. Man hat blos zwei Röhren von gleicher Weite und Länge nöthig, von welchen die eine mit einer Substanz von bekanntem Moleculargewicht, z. B. 18 Milligr. $H_2\Theta$ oder besser 119,5 Milligr. Chloroform beschickt wird, die andere mit der zu prüfenden Verbindung, abgewogen nach ihrem vermutheteten Mol.-Gewicht in Milligr. Beide Röhren, welche in dieselbe Quecksilberwanne tauchen, werden, wie bei der Hofmann'schen Dampfdichte-Bestimmungsmethode, mit einem Glascylinder umgeben und in diesen Dämpfe von Wasser oder bei schwerer flüchtigen Substanzen solche von Amylalkohol, Anilin etc. eingeleitet. Ist das vermuthete Mol.-Gewicht das richtige, so wird völlige Gleichstellung des Quecksilbers in beiden Röhren erfolgen. Bestimmungen der Temperatur und des Druckes, der Tension der Quecksilberdämpfe, sowie die Graduirung der Röhren sind überflüssig und ebenso jede Rechnung, da man das Resultat unmittelbar vor Augen hat. Das Rohr mit der Normalsubstanz wird ein für allemal aufbewahrt. — Das Abwägen der Substanz geschieht in kleinen Kugeln mit feiner Spitze, in die man zuerst etwas zuviel Flüssigkeit einfüllt und sie dann mit Hülfe einer neben der Wage stehenden Lampe mit ganz kleiner Flamme soweit entleert, bis das richtige Gewicht erreicht ist. Für schwerer flüchtige Substanzen dienen sehr gut die bekannten Hofmann'schen Fläschchen. Um das Gewicht auf $^1/_5$ Milligrm. genau zu erhalten, genügen 10—15 Minuten, übrigens hätte schon Sicherheit auf 1 Milligrm. vollständig genügt. Bei Substanzen, welche unter 100° sieden, benutzte Landolt Röhren von 11,5^{mm} Weite und 750^{mm} Länge. Beim Erhitzen mit Wasserdämpfen sinkt dann das

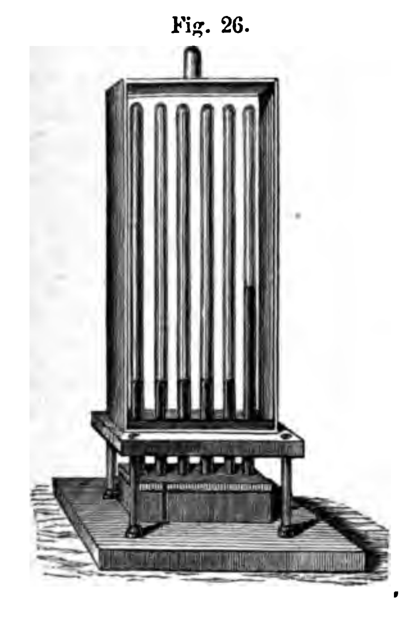
*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 5, p. 497.

Quecksilber um ca. 440^{mm} vom oberen Ende des Rohres herab, was einem entstandenen Dampfvolum von etwa 45 CC. entspricht. Gibt man für Flüssigkeiten von höherem Siedepunkt den Röhren die Länge von 1^{m}, so wird bei der oben genannten Weite der Dampfraum bei 100^{0} ca. 590^{mm} lang und fasst etwa 60 CC.

Zur Herstellung gleichvolumiger Röhren prüft man eine Anzahl durch Eingiessen einer gleichen Quecksilbermenge, die bis ungefähr zu dem Punkte reicht, den das Dampfvolum später einnehmen wird. Findet keine Uebereinstimmung statt, so wird die engste als Normalrohr genommen und in das Quecksilber der anderen ein Glasstab soweit eingesenkt, bis gleicher Stand erreicht ist. Man merkt sich die Länge des eingetauchten Stückes, schneidet dasselbe ab und lässt es nachher zu der Substanz im Rohre emporsteigen.

Zur Erlangung des richtigen Gasvolums einer Substanz ist es rathsam, eine Temperatur anzuwenden, die nahe ihrem Siedepunkt liegt. Als Amylalkohol in einem Rohr von 1^{m} Länge mittelst Wasserdampf erhitzt wurde, stellte sich das Normalvolum nicht ganz ein, in Folge von Verdichtung der Dämpfe am Glase und dasselbe zeigte sich, wenn auch schwächer, bei der Essigsäure. Die Temperatur war also nicht hoch genug. Wasser gab jedoch bei 100^{0}, auch in der kurzen Röhre ein mit dem des Chloroforms genau übereinstimmendes Gasvolum. Nimmt man von einer Verbindung nur ihr halbes Mol.-Gewicht, so tritt ein beträchtlicher Unterschied im Quecksilberstand auf, der bei den 750^{mm} langen Röhren ca. 150^{mm} beträgt. Das halbe Volum kann sich selbstverständlich wegen des geringeren Drucks nicht einstellen. Jedenfalls wird man über das richtige Mol.-Gewicht nie in Zweifel kommen, sobald man nur hinreichend hoch erhitzt.

Fig. 26.



Um als Vorlesungsversuch zu zeigen, dass den Moleculargewichten gleiche Dampfräume entsprechen, benutzt Landolt einen Apparat, welcher aus 6 nebeneinander stehenden Röhren von

750^{mm} Länge besteht. Dieselben enthalten 18 Milligrm. Wasser, 137,5 Milligrm. Phosphortrichlorid, 119,5 Milligr. Chloroform, 46 Milligr. Alkohol, 88 Milligrm. Essigäther = $C_4 H_8 O_2$ und 44 Milligrm. Essigäther = $C_2 H_4 O$. Wie die vorstehende Abbildung zeigt, gehen die Röhren durch Oeffnungen in einem Brette, welches sich auf 4 Messingsäulen anschrauben lässt und werden mit einem parallelopipedischen Blechkasten überdeckt, auf dessen Breitseiten dünne Glssscheiben oder Glimmerplatten eingesetzt sind. Durch eine an der hinteren Wand nahe am Boden befindliche Oeffnung mit Ansatzröhren werden Wasserdämpfe eingeleitet, welche oben entweichen. Die unteren Ränder des Blechkastens sind inwendig zu einer Rinne geformt zur Aufnahme des condensirten Wassers, welches durch eine kleine Röhre nach Aussen abfliesst. Beim Erhitzen sinkt erst das Quecksilber, je nach den Dampftensionen der Substanzen, in den verschiedenen Röhren sehr ungleich rasch, bald aber stellt sich gleicher Stand ein mit Ausnahme des sechsten Rohres, welches nur $^1/_2$ Mol.-Gewicht Essigäther enthält und wo in Folge dessen das Gasvolum bedeutend geringer bleibt.

Zur quantitativen Stickstoffbestimmung. J. Nowak*) theilt die Ergebnisse seiner nach verschiedenen Methoden ausgeführten Stickstoffbestimmungen in organischen Körpern mit. Nach Ermittelung der den einzelnen Methoden anhaftenden Fehlergrössen kommt derselbe durch den Vergleich der Resultate, welche zahlreiche, nach verschiedenen Bestimmungsmethoden vorgenommene Analysen des Fleisches, der Kynurensäure und der Harnsäure geliefert haben, zu dem Schlusse, dass ebenso, wie Strecker schon früher bei Gelegenheit seiner Untersuchungen des Guanins, bei dem Guanidin zu beobachten Gelegenheit hatte, bei Fleisch und Kynurensäure die Natronkalkverbrennung zur Bestimmung des Stickstoffgehalts unzureichend ist, und dass nur die Stickstoffbestimmung durch Abscheidung desselben in elementarer Form zu richtigen Resultaten führe. Aus diesen Untersuchungen geht weiter hervor, dass der Stickstoff- und Wassergehalt des Fleisches nicht allein bei verschiedenen Thiergattungen, sondern auch bei verschiedenen Individuen derselben Thiergattung, ja sogar nach den verschiedenen Muskelpartien ein und desselben Individuums sehr bedeutend variirt, und dass deshalb das Ziehen einer Mittelzahl für den Stickstoffgehalt des Fleisches unzulässig sei.

*) Kaiserliche Academie der Wissensch. in Wien 1871, p. 153.

Veranlasst durch obige Arbeit hat auch Märcker*) mit den verschiedenen Bestimmungsmethoden des Stickstoffes vergleichende Versuche angestellt und gefunden, dass bei Kleber und Fleisch die Fehler, wenn man nur sorgfältig und mit magnesiafreiem Natronkalk arbeitet, nicht so gross sind, wie Nowak angibt.

Zur Chlor-, Jod- und Brombestimmung nach Carius Methode. Linnemann**) erhielt wiederholt bei Jodbestimmungen nach Carius d. h. mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber in zugeschmolzenem Rohr. schlecht unter einander stimmende Resultate, ja oft bis zu 1 % Jod zu wenig. Den Grund dieser Unregelmässigkeit glaubt Linnemann in der Löslichkeit von Jodsilber in überschüssiger Salpetersäure und salpetersaurem Silber zu finden und wurde in dieser Vermuthung noch durch den Umstand bestärkt, dass Chlor- und Brombestimmungen im Durchschnitte besser als die Jodbestimmungen ausfielen. Linnemann studirte daher das relative Verhältniss der Agentien und ist zuletzt bei folgenden Verhältnissen stehen geblieben. Bei Jodüren 0,5 bis 0,8 Grm. Substanz, $1\frac{1}{2}$ Aequ. salpetersaures Silber, 2 CC. Wasser und 2 CC. Salpetersäure von 1,29 spec. Gewicht. Man gibt erst das Wasser in die Röhre, löst darin das salpetersaure Silber und setzt dann unter fortwährendem Umschütteln die Salpetersäure hinzu, welche das salpetersaure Silber zum grössten Theile wieder fein krystallinisch ausscheidet. Man erhitzt 3 Stunden auf 180—200° C. Der Röhreninhalt wird mit 200 CC. lauwarmem Wasser verdünnt und der Bodensatz alsdann abermals mit 200 CC. kochendem Wasser übergossen und etwa 10 Minuten im Kochen erhalten. Die so ausgeführten Analysen gaben namentlich bei Jodüren etwas zu wenig Jod, von 0,1—0,6 %, zuweilen sogar bis zu 1 % zu wenig und es musste dann unter mehreren Bestimmungen eine Auswahl getroffen werden. Chlor- und Brombestimmungen fallen im Durchschnitte etwas besser aus. Eine weitere Fehlerquelle dieser Methode hat bekanntlich Tollens***) in der Löslichkeit gewisser Glassorten in Salpetersäure gefunden.

*) Annalen der Landwirthsch. 12. Jahrg. p. 619.

**) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 160, p. 205.

***) Diese Zeitschr. Bd. 10, p. 485.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Die quantitative Harnstoffbestimmung nach Bunsen. Bei der Ausführung dieser vorzüglichen Methode verfährt man nach O. Schultzen und M. Nencki*) zweckmässig folgendermaassen: Man wählt zwei Kölbchen mit umgebogenem Rande, welche je 100 CC. fassen, reinigt und trocknet dieselben sorgfältig. Eines davon bezeichnet man leicht kenntlich durch eine eingeätzte oder geritzte Zahl oder Marke und wägt dasselbe. Um sich eine regelmässig wiederkehrende Wägung zu ersparen, benutzt man dieses Kölbchen No. 1 stets für dieselbe Operation; eine Aenderung des Gewichts tritt auch bei vielmonatlichem fortwährendem Gebrauch nicht ein. In dieses Kölbchen No. 1 füllt man nun mittelst eines Trichters, damit der Hals nicht benetzt wird, circa 30—40 CC. von dem zu untersuchenden Urin, und wägt. Durch Abziehen des Kolbengewichts erfährt man so das Gewicht des angewandten Harns. Hierauf lässt man durch einen reinen Trichter unter denselben Cautelen eine Lösung von ammoniakalischem Chlorbaryum (durch Sättigen von starkem Ammon mit Chlorbaryum dargestellt) zufliessen und zwar mehr als nothwendig ist, um den Harn vollständig auszufällen und wägt von Neuem. A sei das Gewicht des angewandten Harns, B das Gewicht der zugesetzten Chlorbaryumlösung. Den durch die Chlorbaryumlösung im Harn erzeugten Niederschlag bringt man auf ein vorher gewogenes, trockenes, nicht zu kleines Filter und fängt den grössten Theil des Filtrats in einem getrockneten Kölbchen Nro. II auf. Ehe man beginnt den im ersten Kolben haftenden Niederschlag mit Wasser nachzuspülen, entfernt man das Kölbchen II mit dem Filtrat, bestreicht den Rand desselben mit etwas Fett und wägt sammt Inhalt; dann giesst man den grössten Theil davon in ein unten gut zugeschmolzenes Glasrohr von 15—16″ Länge und 5—6‴ Weite, in welches man vorher 2—3 Grm. trockenes Chlorbaryum gethan hat. Das Fett am Rande des Kölbchens gestattet die Operation ohne den geringsten Verlust auszuführen. Wägt man das Kölbchen jetzt von Neuem, so repräsentirt die Differenz der beiden letzten Wägungen genau das Gewicht der in dem Rohr befindlichen Harnmischung. Man schmilzt darauf das Rohr zu, indem man dasselbe womöglich zu einer dickwandigen capillaren Spitze auszieht, da diese Form beim Oeffnen grosse Vortheile bietet. Das Rohr wird darauf

*) Zeitschr. f. Biologie Bd. 8, p. 139.

in einem passenden Apparate 5—6 Stunden lang auf 200° C. erhitzt, eine Temperatur, die in allen Fällen genügt, um die gewünschte Umwandlung zu vollenden. Jetzt vollendet man die erste Filtration, bringt den Niederschlag mit destillirtem Wasser auf's Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet Filter mit Niederschlag und erhält so nach Abzug des Filtergewichts das Gewicht des durch die Chlorbaryumlösung im angewandten Harn erzeugten Niederschlags b, während wir das Gewicht der in das Rohr eingeschlossenen Harnmischung C nennen. — Beim Eröffnen des Rohres und Wägen des gebildeten Baryumcarbonats verfährt man am besten folgendermassen. Zunächst schneidet man nach dem Erkalten mit einem Messer die feine Spitze ab, durch welche meist etwas Gas entweicht, darauf erst macht man 2—3″ oberhalb der Flüssigkeit mit dem Messer einen tiefen Querschnitt und sprengt das obere Stück der Röhre ab. Nun giesst man den Inhalt vorsichtig auf ein gewogenes angefeuchtetes und nicht zu kleines Filter und bringt durch Nachspülen etc. so viel wie möglich vom festen Inhalt der Röhre auf dasselbe. Vollständig gelingt dieses fast nie, da meistens etwas von dem Niederschlage in Gestalt feiner Körnchen fest an der Wandung des Glases haftet. Man löst diesen Rest in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure, berechnet den gefundenen schwefelsauren Baryt auf kohlensauren und addirt zu der Hauptmenge. Die Gesammtmenge des Baryumcarbonats bezeichnet man mit K. — Aus diesen Werthen stellt nun Bunsen nach einer im Original einzusehenden Rechnung folgende Gleichung auf:

$$p = \frac{30.41\, K\,(A + B - b)}{A.\, C.}$$

wobei p die Procentzahl für die Gewichtseinheit Harn bedeutet. Um diese zu finden, braucht man nur die gefundene Harnquantität mit dem spec. Gewicht zu multipliciren. — Bei einiger Uebung soll man täglich mit Leichtigkeit 3—4 Analysen zu Stande bringen können.

Nach Untersuchungen von Treskin*) eignet sich die Bunsen'sche Methode auch zur Bestimmung des Harnstoffs im Blute. Zu diesem Zweck fällt man eine abgemessene Blutmenge mit einem Ueberschuss von gewöhnlichem Alkohol, filtrirt nach ein Paar Stunden, wäscht den Rückstand mit Alkohol aus und verdunstet die vereinten Filtrate im Wasserbade. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgezogen,

---

*) Arch. f. pathol. Anatom. und Physiol. Bd. 25, p. 488.

filtrirt und das Filtrat wieder verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die etwas weisslich-trübe Flüssigkeit mit ein wenig Bleiessig gefällt. Nach Entfernung des Bleiniederschlags wird das Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelammonium entbleiet und die nun abfiltrirte Flüssigkeit nach Bunsen's Vorschrift mit Chlorbaryum und Ammon im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf 180—220° erhitzt. — Verf. hebt hervor, dass Kreatinin bei gleicher Behandlung fast genau die Hälfte seines Kohlenstoffs als Kohlensäure ausgibt. Endlich hat ja Hoppe-Seyler gezeigt, dass Zucker, ebenso wie Amylum und Cellulose beim Erhitzen mit alkalischen Lösungen, selbst mit Wasser nach Hoppe-Seyler's Versuchen, unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zersetzt werden. Bei diabetischem Urin wäre demnach die Bunsen'sche Harnstoffbestimmung unzulässig.

Ueber die Anwendung der Polarisation zur Bestimmung des Werthes der Chinarinden. O. Hesse*) erklärt sich mit dem Vorschlag de Vry's,**) die starke Ablenkung der Polarisationsebene, welche die meisten Chinaalkaloïde bewirken, zur Werthbestimmung der Chinarinden zu benutzen, nicht einverstanden. Enthielten die Rinden nur Chinin, so wäre es in der That ein Leichtes, dasselbe mit dem Polariskop zu bestimmen, so aber wird dieses Alkaloid in der Natur von 5 und vielleicht noch von mehr Basen begleitet, die zwar nicht alle gleichzeitig in ein und derselben Rinde vorkommen, immerhin aber in solcher Weise, dass die Beobachtung der Ablenkung der Polarisationsebene, welche die Gesammtheit der Alkaloide einerseits und der in Aether schwer lösliche Theil derselben andererseits bewirkt, in den meisten Fällen nicht ausreicht, um daraus auch nur ein annähernd richtiges Urtheil über den Werth der Rinde fällen zu können. Dazu kommt ferner noch, dass der Wirkungswerth (α) nur bei Chinin und Chinidin richtig ermittelt worden ist; nämlich für Chinin in alkoh. Lösung $\alpha\, j = -184^0\, 35$ nach de Vry und Alluard, Chinidin in alkoh. Lösung $\alpha\, j = -113^0$ nach Scheibler, während (α) bei den übrigen Chinaalkaloiden, dem Conchiuin und Cinchonin, bezüglich der Richtigkeit noch manches zu wünschen übrig lässt. Endlich findet sich nach de Vry und J. Jobst in den Javarinden eine amorphe Base vor und überdies in den Neilgherry-Rinden nach Hesse's Untersuchungen nicht selten

*) Archiv d. Pharm. Bd. 198, p. 27.

**) The pharm. Journ. and Transact. 1871. Nr. 53, p. 1.

Paricin, leider Substanzen, die bezüglich ihres optischen Verhaltens so gut wie unbekannt sind, aber schwerlich Einfluss auf die Ablenkung des Chinins haben; denn selbst wenn die beiden Alkaloide im reinsten Zustande optisch völlig unwirksam sein sollten, was noch nachzuweisen ist und somit die Linksdrehung des Chinins nicht beeinträchtigen würden, so bewirken sie doch andererseits, dass von den übrigen Basen, insbesondere von dem Conchinin, wenn solche mit Aether behandelt werden, ein nicht unerheblicher Theil mit in Lösung geht. Aber auch in dem Falle, dass beide Basen fehlten, nimmt Aether von Conchinin und Chinidin gerade so viel auf, dass sich die zweite Beobachtung, d. i. die mit dem angeblich unlöslichen Antheil, von der Wahrheit ziemlich entfernen muss. Dagegen wird sich der Chiningehalt nach Hesse wahrscheinlich in der Weise ermitteln lassen, dass man die neutralisirte schwefelsaure Lösung sämmtlicher Chinabasen mit einem kleinen Ueberschuss von weinsaurem Kalinatron ausfällt und den aus Chinin- und Chinidintartrat bestehenden Niederschlag nach vorheriger Auflösung in verdünnter Schwefelsäure auf seine Ablenkung prüft, da anzunehmen ist, dass die grosse Differenz, die beide Basen für sich in Betreff von α zeigen, auch bei ihren Tartraten entsprechend stattfinden wird.

Ueber eine neue Prüfungsmethode des Opiums auf seinen Morphingehalt. Als Grundlage für diese Methode diente W. Stein*) die bekannte Eigenschaft des Morphiums aus der Jodsäure das Jod abzuscheiden, in Verbindung mit der Färbung, welche letzteres dem Chloroform ertheilt. Macht man eine reine Morphinlösung von bestimmtem Gehalte und verdünnt diese nach und nach mit bestimmten Wassermengen, so gelangt man endlich zu einem Verdünnungsgrade, bei welchem das aus der Jodsäure frei gemachte Jod das Chloroform so wenig färbt, dass man die Färbung nur noch mit Mühe erkennen kann; das ist die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction. Stein fand für sein Auge dieselbe bei 1 Morphin in 20,000 Th. Wasser. In Betracht kommt, dass Alkohol, Essigsäure, Salzsäure, Ammon und fixe Alkalien sowie Erwärmung das Erscheinen der Farben verhindern oder abschwächen. Erwärmung vor dem Zusatz des Chloroforms beschleunigt dagegen die Reaction. Vor dem Zusatze des Chloroforms lässt man dann die Flüssigkeit wieder abkühlen. Will man nicht erwärmen, so muss man wenigstens $^1/_2$ Stunde stehen lassen, ehe man Chloroform zusetzt,

*) Archiv d. Pharm. Bd. 198, p. 150.

oder doch urtheilt. Das Schütteln mit Chloroform muss öfter in Zwischenräumen von ca. 5 Minuten wiederholt werden. Eine verdünnte Schwefelsäure von 1 : 4 äusserte keine nachtheilige Wirkung; freie Schwefelsäure ist sogar zur Beschleunigung der Jodsäurewirkung anzuwenden. Nach dem Angeführten ist klar, dass man den Morphingehalt einer gegebenen Lösung, wenn deren Gewicht bekannt ist, finden kann, wenn man dieselbe mit bekannten Wassermengen so lange verdünnt, bis die Grenze der obigen Reaction erreicht ist. Man könnte aber auch eine Farbenscala mit Hülfe von reinem Morphium auf die oben angegebene Weise in Form von in Glasröhren eingeschlossener Jodchloroformflüssigkeit herstellen, wovon jeder Ton einem bestimmten Morphingehalt entspräche und die mit einer gegebenen Lösung erhaltene Farbe vergleichen. Stein hält es jedoch für sicherer, das Verschwinden einer Farbe, als die Gleichheit zweier Farben zu beurtheilen. Zur Entfernung der übrigen im Opium enthaltenen Stoffe, welche wie das Morphium aus Jodsäure Jod abscheiden, hat Stein Kupferoxydsalze zweckmässig gefunden und wendet daher die Methode in folgender Weise an: 0,1 Grm. Opiumpulver und ebensoviel oder das doppelte Gewicht schwefelsaures oder essigsaures Kupferoxyd werden in einem Kochkölbchen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure eben durchfeuchtet, dann mit 100 Grm. destillirtem Wasser bis zum Kochen erhitzt und $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird filtrirt. Von diesem Filtrat werden 6 CC. mit ca. 0,06 Grm. Jodsäure*) und 2—3 Tropfen reiner Schwefelsäure zusammengebracht und wenn die Jodsäure gelöst ist, 3 CC. alkoholfreies Chloroform zugegeben. Nach während $^1/_4$ Stunde mehrmals wiederholtem Schütteln wird endlich stehen gelassen, um nach erfolgter Scheidung der Flüssigkeitsschichten die Färbung des Chloroforms zu beurtheilen. Wenn das geprüfte Opium 10 % Morphium enthalten hätte, so würde in der angewendeten Menge 0,01 Grm. vorhanden gewesen sein und dieses wäre bei Anwendung von 100 Grm. Wasser in 10,000 Th. des letzteren gelöst. Da dies die halbe von Stein noch erkennbare Verdünnung ist, so entspräche eine kaum bemerkbare Färbung des Chlorforms einem Gehalte von 5 % Morphin. Ist die Färbung dagegen sehr deutlich, so werden 3 CC. des genannten Filtrats mit 3 CC. Wasser gemischt und ebenso behandelt,

*) Eine der Morphinmenge gleiche Menge Jodsäure ist genügend. Ein Ueberschuss schadet zwar nicht, doch kann sich bei gleichzeitig vorhandenem Ueberschusse von Kupfersalz jodsaures Kupferoxyd abscheiden.

wie vorher. Zeigt sich nun die Grenzfärbung, so enthält das Opium 10 % Morphin; bleibt das Chloroform farblos, so liegt der Gehalt zwischen 5 und 10 % und kann durch entsprechende Mischung des Filtrats mit Wasser noch näher ermittelt werden, wenn man sich nicht, wie es in den meisten Fällen beim Einkauf von Opium ausreichend ist, begnügt zu wissen, dass 10 % Morphin eben nicht vorhanden sind.

Gänzlich unabhängig von Stein's Arbeit habe ich ebenfalls vor einigen Wochen die Zersetzung von Jodsäure durch Morphin zur quantitativen Bestimmung des letzteren benutzt. Es handelte sich um die Entscheidung, ob ein Morphinpulver 0,005 Grm. oder 0,01 Grm. essigsaures Morphin enthalte. Ich operirte nahezu in derselben Weise wie Stein, benutzte jedoch anstatt Chloroform Schwefelkohlenstoff und bestimmte das frei gewordene von dem Schwefelkohlenstoff aufgenommene Jod, nach Entfernung der freien Säure durch Waschen, mit einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, führte also die Morphinbestimmung auf eine Jodtitrirung zurück. (Fresenius quantit. Analyse, 5. Aufl., pag. 541., d. *a.*) Ich erhielt im Ganzen sehr befriedigende Resultate und werde darüber, sobald ich die Fehlerquellen etc. genauer erforscht habe, ausführlich berichten. (N.)

Ueber die Säurebestimmung im Rothwein. Die Säurebestimmung im Rothwein führt man nach F. Schwackhöfer *) am besten in der Art aus, dass man den Wein mit einer nach der Gottlieb'schen Methode bereiteten Lackmustinktur versetzt, alsdann mit Aetzbarytlösung übersättigt und den Barytüberschuss mittelst Schwefelsäure zurücktitrirt. Sobald der Sättigungspunkt nahe rückt, erzeugt jeder Tropfen Schwefelsäure an der Stelle, wo er in die Flüssigkeit einfällt, eine rothe Zone, die durch den gleichzeitig ausfallenden schwefelsauren Baryt sehr scharf hervorgehoben wird, und hat man in dem schnelleren und langsameren Verschwinden der rothen Farbe ein Wahrzeichen des herannahenden Sättigungspunktes. Ist derselbe fast erreicht, so genügen 2—3 Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelsäure, um den Farbenübergang deutlich wahrzunehmen. Diese Methode kann natürlich auch bei Titrirungen des rohen Holzessigs und anderer dunkelgefärbter Flüssigkeiten in Anwendung gebracht werden. Zur Titrirung wurden je 10 CC. Rothwein

*) Annal. d. Oenologie Bd. 2. p. 347.

verwendet. Von der angewandten Barytlösung entsprach 1 CC. 0,009852 Grm. Weinsäure (Aequ. 75). Von der Schwefelsäure war 1 CC. = 16 CC. Barytlösung.

Ueber eine neue Methode zur Einäscherung schwerverbrennlicher Pflanzen- und Thierstoffe. Zur Darstellung von Aschen schwerverbrennlicher Pflanzen- und Thierstoffe, so z. B. der Bierhefe, empfiehlt Bechamp*) die Anwendung von salpetersaurem Wismuthoxyd. Die genügend getrocknete Substanz wird in einer Porzellanschale mit einer genügenden und bekannten Menge einer titrirten Lösung des Salzes befeuchtet, die Mischung eingetrocknet und sodann allmählich stärker, zuletzt über freiem Feuer erhitzt. Ist die Asche schliesslich völlig weiss geworden, wozu gewöhnlich eine Stunde hinreicht, so befeuchtet man sie, um das etwa reducirte Wismuth wieder zu oxydiren, mit Salpetersäure, trocknet ein und glüht gelinde. Nach Abzug der bekannten Menge Wismuthoxyd erhält man das Gesammtgewicht der Asche. Man löst darauf dieselbe in Salpetersäure, oder, wenn man das Chlor nicht bestimmen will**), in Salzsäure und fällt das Wismuth durch Schwefelwasserstoff aus. Will man die Phosphorsäure bestimmen, so zieht man die Asche mit sehr verdünnter Salpetersäure aus, worin bekanntlich das phosphorsaure Wismuthoxyd unlöslich ist. Zur Einäscherung von 100—150 Grm. pâteförmiger Hefe reichen 3—4 Grm. Wismuthoxyd hin.

Reactionen für organische Flüssigkeiten. Nach Mittheilungen von R. Gerstl hat Wanklyn***) gefunden, dass durch Behandlung mit Aetzkalihydrat und darauf mit übermangansaurem Kali, verschiedene Flüssigkeiten thierischen Ursprungs von einander unterschieden werden können. Es wird nämlich, wenn man eine solche Flüssigkeit mit Aetzkali bei einer Temperatur von 150^0 erhält, eine bestimmte Menge von Ammoniak frei und wenn man den Rest mit übermangansaurem Kali erhitzt, eine weitere Menge von Ammoniak entwickelt. Die relativen Mengen von Ammoniak sind in beiden Fällen bei einer und derselben Art von Flüssigkeit stets dieselben. Wanklyn hat auf diese Weise die Unterschiede zwischen Milch, Eiweiss, Blut und Gelatin festgestellt.

*) Compt. rend. Tom. 73, p. 337.

**) Nach dem Abdampfen mit Salpetersäure ist eine genaue Bestimmung des Chlors ganz unmöglich. (N.)

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 5, p. 540.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Bestimmung der vorübergehenden Härte des Wassers. Da ihm die Titrirung mit Seifenlösung, besonders bei Wasser mit starkem Magnesiagehalt, entgegen den Mittheilungen Trommsdorffs*) zu ungenau erscheint, so hat A. Wagner**) empfohlen, eine Titration mit Oxalsäurelösung an die Stelle zu setzen.

Die Oxalsäurelösung enthält im Liter 2,250 Grm. reine krystallisirte Oxalsäure, 1 CC. derselben neutralisirt also 0,001 Grm. Kalk = 0,001786 Grm. kohlensaurem Kalk. Zu $^1/_4$ Liter des zum Sieden erhitzten Wassers tröpfelt man unter Umschütteln von der Oxalsäurelösung aus einer Bürette so lange zu, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf blauem Lackmuspapier einen rothen Rand gibt. Das hierzu anzuwendende Lackmuspapier muss aus weissem Schreibpapier bereitet sein, damit der Tropfen nicht zerfliessen kann. Ausserdem muss man die Empfindlichkeit des jeweilig angewandten Reagenspapieres dadurch bestimmen, dass man zu $^1/_4$ Liter destillirten Wassers von der Oxalsäurelösung so lange zusetzt, bis ein herausgenommener Probetropfen dasselbe röthet. Die hierzu nöthige Menge ist von der zur Kalk-Bestimmung im Trinkwasser angewandten abzuziehen.

Für den Magnesiagehalt erhält man bei dieser Methode ebenso wie bei der Titrirung mit Seifenlösung den Kalkwerth.

Als Belege für seine Methode theilt Verf. nachstehende Bestimmungen mit.

---

*) Diese Zeitschr. 8, 337. Anmerk.

**) Dingl polyt. Journ. 201, 426.

	In Wasser unlöslicher Theil, gewichtsanalytisch bestimmt, per Liter			Durch Titriren mit Oxalsäure gefunden, als CaO berechn.
	CaO	MgO	Summe von CaO und MgO, auf CaO berechnet.	
Leitungswasser vom Herzog Max-Brunnenhaus	0,148	0,014 = 0,020 CaO	0,148 + 0,020 = 0,168	0,172
Gegrabener Brunnen im Himbselhaus .	0,155	0,016 = 0,023 CaO	0,155 + 0,023 = 0,178	0,180

Zur Milchprüfung. Boussingault*) theilt seine Erfahrungen über das Verhalten von Milch, Buttermilch und abgerahmter Milch unter dem Mikroskope mit.

Die Fig. 2—5 auf Taf. V. stellen die sich darbietenden Erscheinungen dar.

Fig. 2. Normale Milch. Die Butterkügelchen sind in grosser Masse vorhanden und berühren sich, freie Zwischenräume sind nur wenige und von geringer Ausdehnung vorhanden.

Fig. 3. Milch nach dem Buttern. Die Butterkügelchen sind viel weniger zahlreich und treten in isolirten Gruppen auf, auch erscheinen sie etwas heller.

Fig. 4. Abgerahmte Milch. Butterkügelchen sind nur in ganz minimaler Menge vorhanden.

Fig. 5. Buttermilch (von gebuttertem Rahm herrührend). Zahlreiche sehr kleine Kügelchen aber verschwommenes Bild, weil die Flüssigkeit in Folge kleiner darin suspendirter Theilchen, welche coagulirtem Caseïn gleichen, ziemlich undurchsichtig ist.

Eine Verwechselung des letzten Bildes mit dem von normaler Milch dargebotenen, bezeichnet der Verf. als unmöglich und fügt hinzu, dass es gelingt, mit Hülfe des Mikroskopes zu erkennen, ob man abgerahmter Milch Buttermilch zugesetzt hat, um ihr das Aussehen normaler Milch zu geben.

Zur Prüfung der Butter auf Verfälschungen schlägt Hoorn**) Petroleumäther von 0,69 spec. Gewicht bei 15° und 80—110° Siedepunkt vor. Verf. räth folgendermaassen zu verfahren.

*) Annales Chim. Phys. [4 ser.] **25**, 382.

**) Nieuw. Tydschr. Pharm. Nederl. 1871, p. 6.

In eine Glasröhre von 2 Dcm. Länge, deren obere beiden Drittel einen Durchmesser von 2 Cm. haben, während das untere Drittel, verengt und in Zehntel CC. getheilt, unten zugeschmolzen ist, gibt man 10 Grm. Butter, welche man durch Halten in lauwarmes Wasser zum Schmelzen bringt, setzt dann 30 CC. Petroleumäther hinzu, schüttelt tüchtig um und stellt zum Absetzen hin. Nach 30—40 Min. ist der Aether vollkommen klar und enthält alle Fettstoffe gelöst. Die übrigen Bestandtheile finden sich in dem engeren Theile der Röhre, an welchem ihre Menge deutlich abgelesen werden kann, da wo sich die Petroleumäther- und Wasserschicht scheiden. Zu genauer Bestimmung schüttet man den Aether ab, wiederholt das Verfahren und überlässt 2—3 Stunden der Ruhe. Die abgelesenen CC. der Verunreinigungen sind als Decigramme zu rechnen und stellen somit Procentzahlen dar. Gute Butter gibt davon 14,12 und selbst 10 %, schlechte 20 % und verfälschte selbst bis zu 40 %. Am häufigsten ist Zusatz von Wasser; 2 Mal fand Hoorn auch Leimlösung dazu benutzt. Man kann nach Abgiessen des Petroleums den mit noch einigen CC. Petroleumäther ausgewaschenen Rückstand weiter auf Mehl, Kartoffeln, Amylum prüfen und untersucht dann weiter in der Weise, dass man den Petroleumäther durch Abdampfen ganz entfernt, 1 Grm. des Rückstandes in 7 CC. Petroleumäther in einem wohl verschlossenen Fläschchen löst und einige Stunden in Wasser stellt, das auf der Temperatur von 10—15° C. gehalten wird. Da Petroleumäther Fette von niedrigem Schmelzpunkte weit besser löst als schwerschmelzende, so bleibt das Butterfett in Lösung, während Kalbsfett, Talg, und selbst Schmalz, wenn mehr als 10 % vorhanden sind, sich abscheiden.

Die aräometrische Analyse des Bieres hat A. Metz*) so verbessert, dass nunmehr jeder Brauer im Stande ist, sich stets ohne Anwendung der „chemischen Wage" über die Zusammensetzung seines Bieres in Bezug auf dessen Gehalt an Alkohol, Extract und Wasser zu orientiren.

Nachdem das Bier durch Schütteln möglichst von Kohlensäure befreit ist, ermittelt man durch ein sehr empfindliches Aräometer (Aräometer mit grossem Schwimmgefäss) bei 14° R. das specifische Gewicht, wobei bei den Dimensionen des Instrumentes ein Ablesen auf die vierte Decimalstelle, wie es der unmittelbaren Benutzung der Balling'schen Tabelle entspricht, mit grösster Leichtigkeit ausgeführt werden kann. Es

---

*) Bayer. Bierbrauer 5, 141.

werden hierauf von dem entkohlensäuerten Bier 500 CC. abgemessen, in ein Messingkesselchen entleert und bis auf etwa ein Drittel eingekocht. Nach dem Abkühlen wird die eingeengte Flüssigkeit wieder in den Halbliterkolben, worin man zuerst die 500 CC. Bier abgemessen hatte, zurückgebracht und der letztere, gleichfalls bei 14⁰ R. mit dem Nachspülwasser genau bis zur Marke gefüllt, der Inhalt durch Schütteln gehörig homogen gemacht und dann abermals das spec. Gew. bestimmt.

Die beiden mit dem Aräometer erhaltenen Daten geben alsdann Aufschluss über den Gehalt an Extract und Alkohol in dem untersuchten Bier, und zwar wenn die Apparate*) genau gearbeitet sind, mit derselben Genauigkeit, als wenn sie mit Hülfe der Wage erlangt wären. Man multiplicirt das specifische Gewicht des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volum verdünnten Bieres mit den ihm nach der Balling'schen Tabelle zukommenden Extractgewichtsprocenten. Das erhaltene Product wird weiter durch das specifische Gewicht des entkohlensäuerten Bieres dividirt. Der gefundene Werth gibt das Extract in Procenten des Bieres.

Zu der so gefundenen Zahl ist, dieselbe unverändert als Procentgehalt betrachtet, in der Balling'schen Tabelle das zugehörige specifische Gewicht aufzusuchen. Der hierfür gefundene Werth ist das specifische Gewicht des entgeisteten und auf dasselbe Volum verdünnten Bieres. Durch denselben ist weiter das specifische Gewicht des Bieres zu dividiren und für den erhaltenen Quotienten, denselben als specifisches Gewicht betrachtet, in der Fownes'schen Tabelle der zugehörige Alkoholgehalt aufzusuchen. Der gefundene Werth wird nochmals durch das eben erwähnte nach der Balling'schen Tabelle gefundene, dem Extractprocentgehalte des Bieres zugehörige specifische Gewicht dividirt. Die erhaltene Zahl drückt die Alkoholprocente des Bieres aus.

Als analytische Belege theilt Verf. mit:

	in % Extract	in % Alkohol	in % Extract	in % Alkohol
	Auf aräometrisch. Wege		Gewichtsanalytisch	
Münchener Hofbräuhausbier	7,214	3,49	7,170	3,49
Spatenbier (München) . . .	7,2156	3,61	7,219	3,77
Singelspieler (München) . .	6,40	3,32	6,438	3,32
Porter (engl.)	7,8106	6,02	7,804	6,02
Pschorr-Exportbier	10,94	4,33	10,91	4,17

*) Mechaniker J. Greiner in München (Eisenmannsgasse Nr. 2) liefert solche.

Zur Erkennung einer Verfälschung des Traubenweines mit Obstwein hatte Tuchschmid, wie in dieser Zeitschr. **10,** 231 berichtet, eine Vergleichung des Aschengehaltes vorgeschlagen.

Hager*) bemerkt hierzu, diese Angabe sei mit der grössten Vorsicht aufzunehmen, denn der Kalkgehalt mehrerer Weine (z. B. der Aarweine) erreiche häufig 0,08 % und die platragirten Weine haben nicht selten einen doppelt so grossen Kalkgehalt, besonders wenn der verwendete Gyps reich an Kalkcarbonat war. Andererseits liefere der Saft der Birnen und Aepfel höchstens 0,06 % Kalkcarbonat, es sei also nicht ersichtlich, warum der Obstwein nothwendig 3—8 mal reicher daran sein solle, als der Traubenwein.

F. F. Mayer**) hat sich ebenfalls damit beschäftigt, Unterschiede zwischen Trauben- und Obstwein aufzufinden. Das Resultat seiner zahlreichen Versuche war, dass im Obstwein phosphorsaurer Kalk, im Traubenwein phosphorsaure Magnesia vorkommt und sich die beiden Weinarten also durch ihr verschiedenes Verhalten zu Ammoniak erkennen lassen. Setzt man nämlich in einem Probecylinder zu ungefähr 9 Theilen Wein 1 Theil Ammoniakflüssigkeit, schüttelt um und lässt 12 Stunden lang stehen, so setzen sich bei den Obstweinsorten (Aepfel- und Birnwein) an den Wänden der Probecylinder deutlich Krystalle fest an, während dies bei den Traubenweinen nicht der Fall ist, sondern bei diesen ein scheinbar nicht krystallinischer Niederschlag entsteht, der nicht am Glase haftet. ***) Unter dem Mikroskope zeigten sich die aus den Obstweinen erhaltenen Krystalle wie Tafeln mit parallelen Seiten und regelmässigen Zuspitzungen, der anscheinend nicht krystallinische Niederschlag aus den Traubenweinen erschien ebenfalls krystallinisch aber in kleinen sternförmigen Gebilden.

Die aus den Obstweinen erhaltenen Krystalle bestehen aus phosphorsaurem Kalk, der aus Traubenwein erfallende krystallinische Niederschlag ist phosphorsaure Ammonmagnesia.

Auch zur Entdeckung einer Verfälschung des Traubenweines mit Obstwein hält Verf. seine Methode für geeignet, so hat er bei einer Mischung von 1 Birnwein und 3 Traubenwein nach 12 Stunden die Kryställchen an den Wänden des Probecylinders noch deutlich beobachtet.

---

*) Pharm. Centralh. 1871, Nr. 25.

) N. Jahrb. f. Pharm. **36, 314.

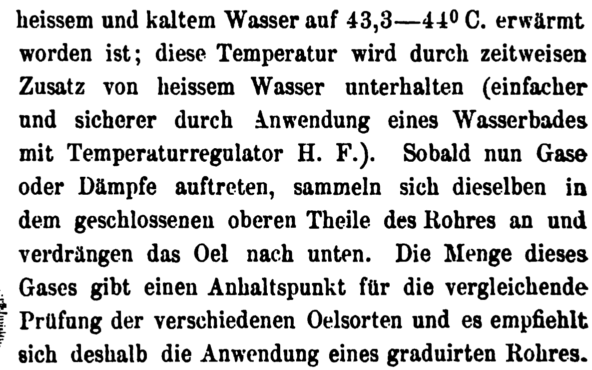
***) Es kommt auch vor, dass beim Traubenwein sich ein glasiger Ueberzug an den Wänden ansetzt, er unterscheidet sich aber gut von den Krystallkörnern des Obstweines.

Da des Verfassers Versuche blos mit Neckarweinen angestellt sind, so bleibt abzuwarten, ob sich die Methode bei allen Weinsorten wird anwenden lassen.

Ueber Mehlprüfung hat H. Ludwig*) einen längeren Aufsatz veröffentlicht. Derselbe enthält eine Zusammenstellung dessen, was bis jetzt in dieser Beziehung publicirt worden ist, bietet aber nichts wesentlich neues und ich begnüge mich deshalb damit auf die Originalabhandlung zu verweisen.

Ein neues Verfahren zur Prüfung des Petroleums und anderer Kohlenwasserstofföle auf Entflammbarkeit theilt Dr. van der Weyde**) mit. Man füllt ein einseitig geschlossenes Glasrohr mit dem zu prüfenden Oele, verschliesst das offene Ende mit dem Finger, kehrt es dann um und stellt es in ein Gefäss mit Wasser, welches durch Mischen von heissem und kaltem Wasser auf 43,3—44° C. erwärmt worden ist; diese Temperatur wird durch zeitweisen Zusatz von heissem Wasser unterhalten (einfacher und sicherer durch Anwendung eines Wasserbades mit Temperaturregulator H. F.). Sobald nun Gase oder Dämpfe auftreten, sammeln sich dieselben in dem geschlossenen oberen Theile des Rohres an und verdrängen das Oel nach unten. Die Menge dieses Gases gibt einen Anhaltspunkt für die vergleichende Prüfung der verschiedenen Oelsorten und es empfiehlt sich deshalb die Anwendung eines graduirten Rohres.

Fig. 27.



Diese Petroleumprobe ist auf die Thatsache gegründet, dass alle Dämpfe, welche das Petroleum abgibt, verbrennlich sind und dass, wenn irgend ein Kerosen oder sonstiges Präparat aus Rohpetroleum bei der angenommenen Normaltemperatur von 44° C. Dampf abgibt, es nicht nöthig ist zu untersuchen, ob sich derselbe entflammen lässt. Es genügt vielmehr denselben zu sammeln und zu messen. Die Methode in ihrer rohen Form kann natürlich nur höchst ungenaue Resultate geben. Viel besser, wenn auch etwas umständlicher, ist es, die Prüfung des Petroleums mit dem Apparate von Urbain und Salleron auszuführen, worüber in dieser Zeitschrift **5**, 247 berichtet worden ist.

---

*) Archiv d. Pharm. [2. Reihe] **147**, 1.

**) Scientific American 1871, p. 162.

Analyse käuflichen Jods. Aus einer Abhandlung von J. A. Wanklyn*) über diesen Gegenstand hebe ich als neu eine Methode der Wasserbestimmung hervor, welche allerdings nicht geeignet ist, absolut genaue Resultate zu liefern, aber doch für die Zwecke der Praxis verwendbar sein dürfte. 1 Gr. Jod wird in eine enge Glasröhre gegeben, welche in Zehntelcubicentimeter eingetheilt ist, dann fügt man 20 CC. Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttelt bis alles Jod gelöst ist, indem man die Oeffnung der Röhre mit dem Finger verschliesst, verkorkt hierauf gut und lässt 2—3 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich das in der Probe vorhanden gewesene Wasser als eine schwach gelbliche Flüssigkeit über dem Schwefelkohlenstoff angesammelt. Seine Menge wird durch Ablesen, natürlich unter Berücksichtigung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, bestimmt.

Ueber das spec. Gewicht der wässerigen Salzsäure hat J. Kolb**) eine auf neue sorgfältige Untersuchungen gestützte Tafel veröffentlicht. Die Salzsäure war chemisch rein. Die Dichten wurden bei 0° und 15° C. bestimmt und alle Wägungen auf den leeren Raum reducirt. Der Gehalt der Säureproben wurde durch Wägung der HCl als AgCl bestimmt.

Spec. Gew.	100 Theile enthalten bei 0° HCl	100 Theile enthalten bei 15° HCl	Säure v. 1,161 spec. Gew.	Säure v. 1,171 spec. Gew.	Säure v. 1,180 spec. Gew.
1,000	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
1,022	4,2	4.5	14,1	13,3	12,6
1.029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,9
1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2

*) American Chemist **2**, 384.

) Compt. rend. **74, 737.

Spec. Gew.	100 Theile enthalten bei 0° HCl	100 Theile enthalten bei 15°			
		HCl	Säure v. 1,161 spec. Gew.	Säure v. 1,171 spec. Gew.	Säure v. 1,180 spec. Gew.
1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
1,125	23.6	24,8	77,6	73,2	69,4
1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
1,143	27,0	28,4	88,9	83,8	79,5
1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	109,0
1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

Die von K. wirklich gefundenen Zahlen auf Grund deren obige Tabelle berechnet ist, sind:

100 Theile enthalten HCl	Dichte	
	bei 0°	bei 15°
2,22	1,0116	1,0103
3,80	1,0202	1,0189
6,26	1,0335	1,0310
11,02	1,0581	1,0557
15,20	1,0802	1,0751
18,67	1,0988	1,0942
20,91	1,1101	1,1048
23,72	1,1258	1,1196
25,96	1,1370	1,1308
29,72	1,1569	1,1504
31,50	1,1666	1,1588
34,24	1,1806	1,1730
36,63	1,1931	1,1844

100 Theile enthalten HCl	Dichte bei 0°	Dichte bei 15°
38,67	1,2026	1,1938
40,51	1,2110	1,2021
41,72	1,2165	1,2074
43,09	1,2216	1,2124

Ueber die specifischen Gewichte einiger wässrigen Lösungen hat Benno Franz*) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht. Es sind in derselben Tabellen enthalten über den Gehalt wässriger Lösungen der folgenden Salze:

1) Chlorverbindungen.

Eisenchlorid . . . . = Fe_2Cl_3
Kobaltchlorür . . . . = CoCl
Nickelchlorür . . . . = NiCl
Kupferchlorid . . . . = CuCl

2) Schwefelsaure Salze und schwefelsaure Doppel-Salze.

Schwefelsaures Eisenoxyd . . . . = $Fe_2O_3, 3\ SO_3$
Eisenalaun . . = $KO, SO_3 + Fe_2O_3, 3\ SO_3 + 24$ aq.
Chromalaun . = $KO, SO_3 + Cr_2O_3, 3\ SO_3 + 24$ aq.

3) Salpetersaure Salze.

Salpetersaurer Kalk . . . . . . = CaO, NO_5
Salpetersaures Eisenoxyd . . . . = $Fe_2O_3, 3\ NO_5$
Salpetersaures Zinkoxyd . . . . . = ZnO, NO_5
Salpetersaures Cadmiumoxyd . . . . = CdO, NO_5
Salpetersaures Kobaltoxydul . . . . = CoO, NO_5
Salpetersaures Nickeloxydul . . . . = NiO, NO_5
Salpetersaures Kupferoxyd . . . . . = CuO, NO_5

4) Essigsaure Salze.

Essigsaures Natron . . . . = $NaO, \bar{A}$
Essigsaurer Kalk . . . . = $CaO, \bar{A}$
Essigsaurer Baryt . . . . = $BaO, \bar{A}$

5) Oxalsäure und deren Salze.

Oxalsäure . . . . = $C_2O_3 + 3\ HO$
Neutrales oxalsaures Kali . . = $KO, C_2O_3 + HO$
Zweifach oxalsaures Kali . = $KO, 2\ C_2O_3 + 3\ HO$
Vierfach oxalsaures Kali . . = $KO, 4\ C_2O_3 + 7\ HO$

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **5**, 274.

Der beschränkte Raum dieser Zeitschrift gestattet keinen Wiederabdruck der Tabellen, und da die Methode, welche der Verfasser bei seinen Bestimmungen benutzte, bekannt ist, so kann ich mich damit begnügen auf die Originalabhandlung zu verweisen.

Dasselbe gilt von einer anderen Arbeit des nämlichen Verfassers, «Tabelle über den Gehalt einer wässrigen Lösung von neutralem wolframsaurem Natron.» *)

Zur mikroskopischen Unterscheidung der Pflanzenfasern, insbesondere von Leinen-, Hanf-, Baumwolle-, ostind. Hanf- (Jute), Chinagras-, neuseeländisch. Flachsfasern verführt Vetillard**) wie folgt.

Das zu untersuchende Gewebe wird zunächst zu einzelnen Fasern zerzaust und alle Farbe oder Appretur möglichst vollständig entfernt. Dann werden mikroskopische Quer- und Längsschnitte hergestellt, dieselben durch Glycerin oder Chlorcalcium durchsichtig gemacht und mit einer Lösung von Jod in Jodkalium behandelt. Nachdem der Ueberschuss dieser Lösung entfernt ist, wird ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugefügt und dann untersucht man die Schnitte unter dem Mikroskope.

Die Fasern der verschiedenen Gespinnstpflanzen bieten dann folgende eigenthümliche Erscheinungen dar:

Leinenfaser: Bündel dünner Fäden mit einem feinen Kanal in der Mitte, lang, gleichmässig dick und an den Enden spitz. Längsschnitt: Faser blau, Kanal gelb. Querschnitt: regelmässige Polygone, locker verbunden, blau, Mittelpunkt gelb.

Hanf: Stärkere Fasern, jede Faser mit einer dünnen gelben Haut bedeckt, dick und weniger gleichförmig als die Leinenfasern. Die Enden sind dick und spatelförmig, durch Jod blau oder grünblau gefärbt. Querschnitt: Unregelmässige Vielecke, fest verbunden, Rand gelb, Masse blau, Mittelpunkt farblos.

Baumwolle: Längsschnitt: Einzelne Fasern, spiralförmig um ihre Axe gewunden, mit einem centralen Kanal und breiten Enden; durch Jod blau gefärbt. Querschnitt: Runde nierenförmige Gebilde, blau mit gelben Flecken.

Chinagras: Längsschnitt: Der Länge nach getrennte Fasern von wechselnder Dicke. Der innere Kanal ist oft mit einer gelben körnigen

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 4, 238.

**) Pharm. Journ. and Transactions 1871, p. 749.

Substanz gefüllt, welche durch Jod gebräunt wird. Die Faser wird durch das Jod blau. Querschnitt: Unregelmässig mit einspringenden Winkeln und wenig Zusammenhang. Die Fasern sind stärker als alle andern und werden durch Jod blau.

Ostindischer Hanf (Jute): Fest zusammenhängende Fasern mit wellenförmigem Ende, schwer zu trennen. Mittelkanal weit, leer und an den Enden sanft abgerundet. Querschnitt: Festzusammenhängende regelmässige Vielecke, dem Hanf am ähnlichsten, doch mit grösserer centraler Oeffnung, Farbe gelb, am Rand dunkler.

Neuseeländischer Flachs: Zellenbündel der Blätter vermittelst einer Nadel leicht in steife kleine Fasern mit gleichmässig weitem Mittelkanal zertheilbar. Die Seiten sind nach innen gebogen, Farbe gelb. Der Querschnitt gleicht dem des ostindischen Hanfs, aber die Ecken der Vielecke sind abgerundet. Durch Jod gelb gefärbt.

Zur Ermittelung der Seide in gemischten Geweben empfiehlt John Spiller*) mit concentrirter Salzsäure zu digeriren, worin Baumwolle, Leinen, Jute und Wolle unlöslich, Seide dagegen löslich sei. G. C. Wittstein**) hat diese Angabe bestätigt.

Prüfung der Papiere auf Holzstoff. Nach einer Mittheilung in R. Böttger's polytechn. Notizblatt **27**, 64 soll dem zu diesem Zwecke von Shapringer***) empfohlenen schwefelsauren Anilin eine Lösung von salzsaurem Naphtylamin vorzuziehen sein, da die durch letzteres Salz hervorgerufene Färbung bedeutend intensiver sei.

Eine neue Methode zur Prüfung des Weingeistes auf Fuselöl hat Bouvier†) angegeben. Man setzt zu dem Weingeist in einer etwas langen Proberöhre einige Stückchen Jodkalium und schüttelt leicht. Enthält der Weingeist $^1/_2$ oder 1 Procent Fuselöl, so entsteht in einigen Minuten eine deutliche hellgelbe Farbe; auch noch bei $^1/_5$ Procent tritt diese Reaction sichtbar ein.

R. Böttger hat diese Angabe bestätigt gefunden, seinen Beobachtungen zu Folge stammt jedoch die Färbung nicht von Amylalkohol, sondern von einer denselben begleitenden Säure her, welche das Jodkalium zersetzt. Amylalkohol für sich zersetzt Jodkalium selbst bei Siedhitze nicht.

*) Pharm. Journ. and Transact. 1870, p. 264.

) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. **21, 250.

***) Diese Zeitschr. **4**, 249.

†) Bericht über die 26. Generalversammlung des naturhistorischen Vereins der preuss. Rheinlande und Westphalens.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers in seinen Erzen hat A. Eschka*) angegeben. Dasselbe beruht auf der Zersetzbarkeit der Quecksilbererze durch metallisches Eisen bei höherer Temperatur und auf der Absorption des hierbei verflüchtigten Quecksilbers durch metallisches Gold.

Dieses Probirverfahren eignet sich für Erze jeder Gattung (Zinnober, Fahlerze etc.); die Ausführung ist folgende:

Das abgewogene Probemehl wird in einen Porzellantiegel mit ebenem, nöthigenfalls abgeschliffenem Rande gebracht, mit circa dem halben Gewicht reiner Eisenfeile mit Hülfe eines Glasstabes gemengt und das Ganze mit einer 0,5—1,0 Centimeter dicken Lage von Eisenfeile gleichförmig bedeckt.

Der Tiegel wird nun mit einem concaven, mit ebenem Rande versehenen, vorher tarirten Deckel aus Gold bedeckt und die Höhlung des Deckels mit destillirtem Wassers angefüllt, worauf der Inhalt des Tiegels mittelst einer Flamme, deren Spitze den unteren Theil desselben umspült, zehn Minuten lang erhitzt wird. Nach Verlauf dieses Zeitraums, welcher genügt um alles Quecksilber zu verflüchtigen, wird der Golddeckel, welcher das Quecksilber aufgenommen hat. mit freier Hand abgenommen, das Wasser abgegossen und der an der convexen Seite befindliche Quecksilberspiegel mit Alkohol abgespült, bei 100^0 getrocknet**) und nach dem vollständigen Erkalten im Exsiccator gewogen. Die Gewichtszunahme des Golddeckels entspricht dem Gewichte des in dem untersuchten Erze enthaltenen Quecksilbers. Das Wägen des Golddeckels geschieht in der Art, dass man demselben einen Porzellantiegel als Unterlage gibt und diesen jedesmal mitwägt.

Nach vollendeter Probe wird der Deckel, um einerseits eine Controle zu haben, andererseits um denselben für die nächste Probe benutzen zu können, über der Lampe anfangs sehr gelinde erhitzt, später aber stark geglüht, was unter einem gutziehenden Abzuge vorzunehmen ist. Das Gewicht des ausgeglühten Deckels sammt Unterlage ändert sich nur sehr wenig, wenn die nöthige Vorsicht beim Ausglühen beobachtet wurde.

Zum guten Gelingen der Probe ist es nöthig, dass der Rand des Glühtiegels sowie des Golddeckels möglichst eben sind und gut auf ein-

*) Dingl. polytechn. Journ. **204**, 47 aus der österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1872, No. 9.

**) 2–3 Minuten sind hierfür hinreichend.

ander passen, um Verflüchtigung von Quecksilber zu verhindern, ferner muss die Höhlung des Golddeckels eine genügend tiefe sein, um die für die erforderliche Kühlung ausreichende Wassermenge aufnehmen zu können. Die zu verwendende Eisenfeile soll frei von Fett sein, da sonst die Destillationsproducte desselben den Quecksilberspiegel unansehnlich machen.

Das Abspülen mit Alkohol hat einerseits den Zweck, etwaige doch vorhandene bituminöse Stoffe oder Destillationsproducte zu entfernen, andererseits das Trocknen des Deckels zu beschleunigen.

Bei den Versuchen, welche zur Prüfung der Methode ausgeführt wurden, hat sich gezeigt, dass, wenn der Golddeckel grössere Mengen von Quecksilber aufzunehmen hatte, das Amalgam etwas dünnflüssig war und beim Neigen des Deckels sich hin und her bewegte. Sollte dieser Fall eintreten, so müsste man natürlich den zum Abspülen verwandten Alkohol sammeln, um kein Quecksilber zu verlieren.

Was die Menge des zu verwendenden Probemehles betrifft, so dürften folgende Quantitäten am geeignetsten sein:

für die ärmsten Erze bis zu einem Gehalte von circa 1 % 10 Grm.
für Erze von 1—10 % Gehalt . . . . 5 Grm.
« « « 10—30 % « . . . . 2 «
« « « über 30 % « . . . . 1 «

Aus den nachstehend mitgetheilten analytischen Belegen geht hervor, dass sich das Verfahren hauptsächlich für ärmere Quecksilbererze (bis zu 10 % Gehalt) eignet.

Eingewogen	Berechnet	Gefunden	Differenz	
	Quecksilber			
Gramme.	Gramme	Gramme	Gramme	Gramme
Zinnober.			+	—
0,0035	0,0030	0,0030	—	—
0,0050	0,0043	0,0035	—	0,0008
0.0055	0,0047	0,0040	—	0,007
0,0190	0,0163	0,0155	—	0,008
0,0830	0.0715	0,0695	—	0,0020
0,1200	0,1034	0,1005	—	0,0029
0,1275	0,1099	0,1075	—	0.0024
0,1950	0,1680	0.1630		0,0050
0,2855	0,2460	0.2410	—	0,0050
0,4315	0.3718	0,3660	—	0,0058
Metallisches Quecksilber				
0.2220	—	0,2200	—	0,0020
0.4510	—	0,4460	—	0,0050
0.6690	—	0,6665	—	0,0025

Ueber das Probiren des Silbers. In einer umfangreichen Abhandlung beschreibt Dr. H. E. Busteed*) das Verfahren, welches in den königl. grossbrit. Münzen in Ostindien zum Probiren des Silbers eingeführt ist. Dasselbe ist auf die Ausfällung des Silbers als Chlorsilber und Wägung des letzteren gegründet, bezüglich der Einzelnheiten muss

*) Journal of the Asiatic Society of Bengal und Chem. News **24**, 243.

Schema zur U

bei

5 Vol. Oel werden mit 1 Vol. Kalilauge von 1,34 tüchtig geschüttelt. Die Masse ist:	Schneeweiss (Mandelöl, sehr gutes Rüböl, gebleichtes Olivenöl).	Gelblic Mohnöl, Oli Rüböl, Ses
In einem Reagensglase werden vorsichtig gleiche Vol. Oel und rothe rauchende Salpetersäure zusammen gegossen. An der Berührungsstelle bildet sich eine Mittelzone, diese ist	schmal u. hellgrün, das Oel selbst wird flockig und undurchsichtig: Mandelöl.	dunkelgrü oben zu r Mohnöl
	10 Tropfen Oel und 2 Tr	
In einem Reagensglase wird das Oel mit concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, die Berührungsstelle des Oels und der Säure ist gefärbt:	Schön grün mit braunen Streifen: Rüböl.	Gelb, be Schütteln br lich oliven Mohnöl, Ma
Bei der Elaïdinprobe wird die Oelmasse:	Fest, krümlich und weiss: Olivenöl, Mandelöl, gebleichtes Rüböl.	Fest, krümlic gelblich: R
Beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser entsteht Pflaster, dessen Consistenz ist:	Fest: Olivenöl.	schmierig Rüböl, Man Sesamöl
Löslichkeit eines Theils Oel in Alkohol:	1 : 1 Ricinusöl.	1 : 25 Mohnöl
Das specifische Gew. der Oele ist:	0,913 Mohnöl und Oel von Brass. Nap.	0,914 Mandelöl u. O Brass. can
Temperaturen nach Celsius, bei denen die Oele aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen.	— 27° Hanföl.	— 18° Ricinusöl + 2,5° + 6° bi Olivenöl, Schm

ich auf die Originalabhandlung verweisen, da dieselbe einen Auszug nicht wohl gestattet.

Für die Prüfung der fetten Oele hat G. Glässner*) die nachstehend mitgetheilte Tabelle zusammengestellt. Verfasser schickt derselben noch eine ausführliche Beschreibung der wichtigsten fetten Oele voraus, bezüglich deren auf die Original-Abhandlung verwiesen werden muss.

*) Arch. d. Pharm. [2] **149**, 201.

hung der fetten Oele

mperatur.		nach dem Aufkochen.		
Grünlich. Leinöl, Hanföl, rh. u. künstlich färbte Oele.	Rosa. Raffinirtes Rüböl.	Braun u. starr. Hanföl.	Gelbbraun und flüssig. Leinöl.	Roth. Thran.
it und schön lblaugrün: Olivenöl.	braunroth. Leberthran.	grün, nach oben roth: Leinöl.	braunroth, nach unten grünlich: Rüböl.	das ganze Oel färbt sich nach einiger Zeit roth: Leinöl.
iwefelsäure	Gleiche Vol. Oel und Säure			
	ohne Schwefelkohlenstoff			m. Schwefelkohlenst.
the, bald in warz überg. en, ziehen sich chlangenwingen durch die igkeit: Thran.	beim Schütteln schön dunkelgrün: Rüböl.	grün: Leinöl, Hanföl.	roth: Thran.	mit dem 20fach. Vol. Schwefelkohlenstoff prachtvoll violette, rasch in Braun übergehende Färbung: Thran.
st und roth: Sesamöl.	Wachsartig und weiss: Ricinusöl.	In der Elaïdinmasse zeigen sich Oelstreif. und Tropfen: Oelgemische, in denen sich trocknende Oele befinden.	Unverändert: Leinöl, Mohnöl, Nussöl.	Aether. Oele, zur Geruchscorrection dem Olivenöl zugesetzt, schwimmen auf dem Elaïdin.
ierig, doch mit eit trocknend: cknende Oele.				
1 : 30 Hanföl.	1 : 40 Leinöl.	1 : 60 Mandelöl.		
0,918 Olivenöl.	0,923 Sesamöl.	0,926 Sonnenblumenöl.	0,950 0,970 Ricinusöl.	0,930 Leinöl.
16° bis — 20° Leinöl. 0 bis — 25° andelöl.	— 16° Sonnenblumenöl.	— 6° Oel von Brassic. Napus.	— 4° Oel von Brass. camp.	— 5° Sesamöl.

Zum Nachweis von Curcuma in Rhabarber und gelbem Senf empfiehlt Maisch*) die Substanz 1—2 Minuten lang mit absolutem Alkohol zu schütteln, zu filtriren und zum Filtrat erst eine concentrirte Boraxlösung, dann Salzsäure zuzufügen.

Ist der Senf nicht mit Curcuma versetzt, so erhält man ein trübes Filtrat, das durch Boraxlösung hellgelb und bei Uebersättigung mit Salzsäure wieder farblos oder weisslich wird. Ist Curcuma zugegen, so wird das gelb gefärbte Filtrat durch Borax braun und bleibt es auch bei Zusatz von Salzsäure. Verfasser hat in allem sogen. gelbem Senf, welcher in Amerika im Handel vorkommt und theils englischen, theils amerikanischen Ursprungs war, Curcuma nachgewiesen.

Beim Rhabarber ist bei Abwesenheit von Curcuma das Filtrat durch die harzigen Substanzen braungelb, bei Gegenwart von Curcuma heller gelb gefärbt. Auf Zusatz von Boraxlösung geht die Farbe in beiden Fällen in rothbraun über. Setzt man nun reine Salzsäure in grossem Ueberschusse zu, so färbt sich die reine Rhabarbertinctur augenblicklich hellgelb, während bei Anwesenheit von Curcuma die Farbe nur etwas heller braunroth wird.

Zur Prüfung des Rosenöls. Grund**) macht darauf aufmerksam, dass die Beobachtung des Gefrierpunktes zur Beurtheilung des Rosenöles nicht ausreicht, da häufig Alkohol zugesetzt wird, um den Gefrierpunk[t] auf Kosten des Geruches zu erhöhen. Die Fälschung ist leicht zu er[-] kennen, indem man in ein Cylinderglas, am besten ein graduirtes, etw[a] warmes Wasser giesst und unter genauer Beobachtung der Mengenve[r-] hältnisse etwas von dem zu untersuchenden Oele hinzufügt. Die an [d]Wasser abgegebene Quantität des gefälschten Rosenöles entspricht [d] zugemischten Menge Alkohol.

Zur Erkennung der mit Chinoidin beschwerten Chinarinden sch[lägt] Hager***) folgendes Verfahren vor.

5 Grm. der grobgepulverten Rinde werden mit 20 CC. k[alten] Wassers, dem 2 CC. verdünnte Schwefelsäure (1,115 spec. Gew[.] gesetzt sind, in einem Mörser angerieben und nach Verlauf von [...] nuten wird das Gemisch auf ein passendes kleines Filter gebrach[t] das Volum des Filtrates zu gering, so drückt man das Filte[r] gegen die Trichterwand und deplacirt einen Theil der Flüssigkei[t]

*) Amer. Journ. of Pharm. 1871, p. 259.

**) N. Jahrb. f. Pharm. 35, 165.

***) Pharm. Centralh. 12, 449.

5 CC. Wasser, welche man auf den Filterinhalt giesst. Von dem Filtrat gibt man 2—3 CC. in ein Reagensglas und setzt mit Hülfe eines Glasstabes ein oder zwei Tropfen Ammon zu, so dass eine leichte Trübung entsteht, welche man wiederum durch Zusatz einiger Tropfen des sauren filtrirten Chinaauszuges zum Verschwinden bringt. Letzteres hat allerdings seine Schwierigkeit, da die einmal durch Alkali bewirkte Trübung einer Chinoidinlösung durch verdünnte Säure schwer ganz aufgehoben werden kann. Es genügt, wenn die Flüssigkeit wieder einigermaassen durchsichtig geworden ist. Der Zweck dieser Operation ist, eine ziemlich neutrale oder doch nur äusserst wenig saure Flüssigkeit herzustellen. Auf die Oberfläche derselben lässt man nun mittelst eines Glasstabes 2—5 Tropfen eines gesättigten Phenolwassers*) behutsam niederfliessen. Bei Gegenwart von Chinoidin entsteht eine weisslich dichte Trübung an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten. Bei Zusatz von mehr Phenolwasser wird nach dem Umschütteln die Mischung je nach der Menge gegenwärtigen Chinoidins anhaltend milchig oder nur undurchsichtig trübe.

Man kann auch von dem neutral gemachten Chinaaufgussfiltrat 1—2 Tropfen in Phenolwasser einfallen lassen; bei Gegenwart von Chinoidin sieht man diese Tropfen von einer wolkigen weisslichen Trübung begleitet zu Boden sinken und dort eine trübe Schicht bilden.

Liegt eine Rinde vor, die nicht mit Chinoidin beladen aber aus einem alten Lager ist, so bemerkt man unter denselben Umständen ein leichtes Wölkchen von Trübung, welches aber nie so dicht ist, dass die Durchsichtigkeit der betreffenden Flüssigkeitsschicht gestört wird.

Mit einem in der Wärme bereiteten Chinaauszuge kann die Reaction nicht angestellt werden, da dann immer Umsetzungsproducte der Chinaalkaloïde zugegen sind, welche mit dem Phenolwasser dieselbe Reaction liefern.

Prüfung des Perubalsams. E. Schwabe**) empfiehlt 1 Grm. des zu prüfenden Balsams mit 4—5 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure zusammenzureiben. Ist der Balsam unverfälscht, so bildet sich eine zähe, knetbare Masse, welche beim Erkalten so fest wird, dass man sie mit dem Pistill ganz aus dem Mörser heben kann. Enthält

---

*) Durch kräftiges Durchschütteln von 6 Th. reinen käuflichen Phenols mit 100 Th. Wasser und Filtration hergestellt.

) Archiv d. Pharm. **142, 241.

der Balsam dagegen Ricinusöl oder Copaivabalsam, so erscheint die Masse salbenartig schmierig.

Die Unterscheidung von Gummi arabicum und Dextrin lässt sich nach Herm. Hager*) leicht durch folgende Reactionen bewerkstelligen:

1) Gummi arabicum enthält keinen Krümelzucker, Dextrin dagegen enthält Krümelzucker, der durch die Trommsdorff'sche Zuckerprobe gefunden werden kann.

2) Eine Gummilösung wird durch Zusatz einer Lösung von Oxalsäure trübe und milchig, da das Gummi arabicum eine Kalkverbindung enthält; eine Dextrinlösung bleibt dabei ziemlich klar.

3) Gummi arabicum gibt, wenn die Lösung mit einem neutralen Eisenoxydsalz versetzt wird, einen schlammigen gelben Bodensatz.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Nachweisung einer Rhodanverbindung im Speichel. Eine Lösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd bewirkt bekanntlich im Speichel eine Rothfärbung, ein Beweis von dem Vorhandensein einer Rhodanverbindung in diesem Secret. Der Nachweis einer solchen lässt sich nach R. Böttger**) in noch weit auffälligerer Weise in der Art führen, dass man etwas Speichel auf einen mit Guajactinctur imprägnirten Streifen schwedischen Filtrirpapiers fallen lässt, nachdem dieser Streifen zuvor getrocknet und durch eine zweitausendfach verdünnte Kupfervitriollösung gezogen worden ist. Augenblicklich sieht man die mit Speichel benetzte Stelle des Papierstreifens sich stark bläuen. Die Reaction ist ganz vorzüglich. (N.)

Methode der Milchanalyse für klinische Zwecke. John Muter***) wendet Franklands†) Methode der Trinkwasser-Analyse, durch Ver-

---

*) Pharm. Centralh. **12**, 206.

**) Archiv der Pharm. Bd. 198, p. 59.

***) Aus Lancet Bd. 1, p. 6, durch Schmidt's Jahrbücher d. gesammten Medicin, Bd. 153, p. 12.

†) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 489.

brennen im Vacuum, auch zur Untersuchung der Frauenmilch an. Ein kleines Papierfilter wird mit frisch geglühtem Kupferoxyd gefüllt, in einen Trichter gepasst und dieser nebst Inhalt im Luftbade so lange bei 100 ° C. erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Sodann lässt man 5 Tropfen der zu analysirenden Milch so auf das Kupferoxyd im Filter fallen, dass das Papier in keiner Weise benetzt wird, bringt den Trichter wieder auf die Wage und erhält so durch abermalige Wägung das Gewicht der zur Analyse angewandten Milch. Trichter mit Inhalt wird darauf mehrere Stunden im Luftbade bei 105 ° bis zum constanten Gewicht getrocknet und eine dritte Wägung ergibt sodann den Gehalt der Milch an Wasser und festem Rückstande. Hierauf wird der Inhalt des Trichters in einem erwärmten Glasmörser mit mehr Kupferoxyd gemischt, die Mischung in die Verbrennungsröhre gefüllt, frisch reducirtes Kupfer vorgelegt und die Röhre sodann mit der Sprengel'schen Luftpumpe verbunden. Ist alle Luft aus dem Verbrennungsrohr ausgepumpt, so wird die Verbrennung wie gewöhnlich ausgeführt. Sämmtliche Gase werden mit Hülfe der Pumpe, unter Anwendung der in England gebräuchlichen M'Leod'schen Apparate, über Quecksilber aufgefangen und die einzelnen volumetrisch bestimmt. Der Verfasser gibt folgende Beleganalyse:

Milch von E. S. vor einem Monat entbunden. Kind gesund.

Angewandt 0,24 Grm. Milch.

Fester Rückstand	0,0264	=	11,00 %
Gefunden: Stickstoff	0,0014	=	0,5833 %
Gefunden: Kohlenstoff	0,0167	=	6,5420 %

Hieraus berechnet sich:

Wasser	89,00 %
Proteinsubstanz	3,71 %
Zucker und Fett	7,29 %
	100,00

Die Oxydationsproducte der Gallenfarbstoffe und ihre Absorptionsstreifen. In dem ersten Theil ihrer umfassenden Arbeit liefern A. Heinsius und F. Campbell*) eine sehr werthvolle historische Zusammenstellung der durch frühere Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe bereits gewonnenen Resultate. Der zweite Theil umfasst eine genaue und detaillirte Beschreibung der Spectralerscheinungen, welche die

*) Archiv der Physiologie Bd. 4, p. 497.

verschiedenen Gallenpigmente unter dem Einflusse oxydirender Agentien darbieten. Die sehr ausführliche Arbeit erlaubt keinen Auszug, daher wir uns hier damit begnügen müssen, auf das Original zu verweisen. Nur sei erwähnt, dass es den Verfassern gelang, den bei der Gmelin-schen Reaction beim Uebergang von Grün in Blau entstehenden blauen Farbstoff künstlich darzustellen und die Identität desselben mit dem von Stokvis künstlich dargestellten Choleverdin nachzuweisen. Die Verfasser schlagen für dieses Product anstatt Choleverdin den Namen Bilicyanin vor. Dagegen behalten sie für das letzte Endproduct der Oxydation, welches Maly zuerst darstellte und beschrieb, den von seinem Entdecker gewählten Namen Choletelin bei. Die Verfasser fanden das Bilicyanin in den Gallensteinen, aber nicht in der frischen Galle, wo es ebensowenig wie Biliverdin vorkommt, sich aber in den alkalischen Extracten unter Luftzutritt rasch entwickelt. Im Harn Icterischer konnte Bilicyanin niemals, dagegen sehr oft Choletelin nachgewiesen werden. Jeder weiss, dass der dunkelgefärbte Harn, welcher bei verschiedenen Leberkrankheiten entleert wird, die Gmelin'sche Reaction oft nur sehr unvollkommen zeigt. Das über die Oxydationsproducte der verschiedenen Gallenfarbstoffe jetzt Bekannte erklärt dieses vollkommen. In solchem Harn kommt oft nur Choletelin vor, das letzte Oxydationsproduct, das bei der Gmelin'schen Reaction entsteht, wenn die gelbe Färbung eingetreten ist. Dass solcher Harn den bekannten Farbenwechsel nicht zeigen kann ist klar. Ausser Choletelin kommt oft noch Gallenfarbstoff vor, welcher auf Zusatz von Säuren in Form grüner und brauner Flocken gefällt wird. Solcher Urin gibt natürlich eine Gmelin'sche Reaction und darin kann man, wenn die Menge dieses Pigments nicht zu gering ist, durch Alkalien und Oxydationsmittel die Absorptionsstreifen des Bilicyanins hervorrufen. Im Harn unterliegt das Choletelin nicht leicht einer Zersetzung. Man kann den Harn mit Säuren oder Alkalien kochen, ohne dass die Streifen γ und δ (Jaffé's Bezeichnung) verschwinden oder auch nur schwächer werden. In der sauren Lösung tritt der Streifen immer früher auf als in der alkalischen. Oft wird der Streifen nicht beobachtet im unvermischten Harn, sofort tritt er dann aber auf Zusatz von Salzsäure auf. Wenn man darauf Kali in Ueberschuss zusetzt, so wird gewöhnlich gleich der Streifen δ beobachtet; bisweilen ist der Zusatz von Chlorzink erforderlich und dies ist in der Regel der Fall, wenn man Ammon zugefügt hatte. Daher ist es vortheilhaft, den Harn vorher mit Salzsäure zu

vermischen. Schliesslich erinnere ich daran, dass Maly*) seine Arbeit über die künstliche Umwandlung des Bilirubins in Harnfarbstoff mit folgenden Worten schliesst:

«Ganz vor Kurzem haben Heinsius & Campbell (Pflüger's Arch. IV. 497) den Farbstoff des Harns und der Fäces mit dem von mir dargestellten und Choletelin genannten Endproducte der Gmelin-schen Farbstoffreaction identificiren zu müssen geglaubt. Nun aber sind, ausser einer Spectralerscheinung, die Eigenschaften ganz andere, dass, wenn ich auch nicht der Entdecker des Choletelins wäre, ich doch diese Ansicht sofort als irrig erkennen müsste.»

Ueber die Bestimmung des Schwefels bez. der Taurocholsäure in der Galle. E. Külz**) führte die Schwefelbestimmung in der Galle nach der bekannten Methode von Carius aus.

Um jede Verunreinigung zu vermeiden, wurde die Galle mittelst Trokar aus der Blase in ein Becherglas abgelassen und in flüssiger Form zu den Bestimmungen verwandt. Mittelst einer feinen ausgezogenen Pipette wurde sie aus dem Becherglase eingesogen und so in ein Analysenröhrchen gebracht. Das Röhrchen wurde in ein hergerichtetes Einschmelzrohr, welches $1^1/_2$—2 Grm. Salpetersäurehydrat (spec. Gew. 1,5) enthielt, gebracht. Das Rohr wurde zugeschmolzen, in eine dickwandige Capillare ausgezogen und 2 Stunden auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit im Rohr durch salpetrige Säure blau bis blaugrün gefärbt. Vor dem Aufblasen muss man, um keinen Verlust zu erleiden, die im Capillarrohr befindliche Flüssigkeit durch gelindes Erhitzen austreiben. Die in ein Bechergläschen gespülte Flüssigkeit wurde, um die Salpetersäure zu zerstören, mit conc. Salzsäure versetzt und abgedampft. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen conc. Salzsäure nochmals zur Trockne gebracht; dann mit Wasser aufgenommen, von den geringen Spuren ausgeschiedener Kieselsäure abfiltrirt, das Filtrat nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Chlorbaryum gefällt. Die Fehlerquelle, auf welche Tollens und Linnemann aufmerksam gemacht haben, kann nur bei Chlorbestimmungen in's Gewicht fallen.

Aus den mitgetheilten Bestimmungen resp. Controlbestimmungen ergibt sich, dass die Fehlergrenze zwischen 5—10 Procent der Gesammtmenge des Schwefels schwankt. Diese nicht unbedeutende Differenz

*) Siehe diese Zeitschr. Bd. 11, p. 110.

**) Reichert's und du Bois-Reymond's Archiv 1872. p. 98.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers in seinen Erzen hat A. Eschka*) angegeben. Dasselbe beruht auf der Zersetzbarkeit der Quecksilbererze durch metallisches Eisen bei höherer Temperatur und auf der Absorption des hierbei verflüchtigten Quecksilbers durch metallisches Gold.

Dieses Probirverfahren eignet sich für Erze jeder Gattung (Zinnober, Fahlerze etc.); die Ausführung ist folgende:

Das abgewogene Probemehl wird in einen Porzellantiegel mit ebenem, nöthigenfalls abgeschliffenem Rande gebracht, mit circa dem halben Gewicht reiner Eisenfeile mit Hülfe eines Glasstabes gemengt und das Ganze mit einer 0,5—1,0 Centimeter dicken Lage von Eisenfeile gleichförmig bedeckt.

Der Tiegel wird nun mit einem concaven, mit ebenem Rande versehenen, vorher tarirten Deckel aus Gold bedeckt und die Höhlung des Deckels mit destillirtem Wassers angefüllt, worauf der Inhalt des Tiegels mittelst einer Flamme, deren Spitze den unteren Theil desselben umspült, zehn Minuten lang erhitzt wird. Nach Verlauf dieses Zeitraums, welcher genügt um alles Quecksilber zu verflüchtigen, wird der Golddeckel, welcher das Quecksilber aufgenommen hat. mit freier Hand abgenommen, das Wasser abgegossen und der an der convexen Seite befindliche Quecksilberspiegel mit Alkohol abgespült, bei 100° getrocknet**) und nach dem vollständigen Erkalten im Exsiccator gewogen. Die Gewichtszunahme des Golddeckels entspricht dem Gewichte des in dem untersuchten Erze enthaltenen Quecksilbers. Das Wägen des Golddeckels geschieht in der Art, dass man demselben einen Porzellantiegel als Unterlage gibt und diesen jedesmal mitwägt.

Nach vollendeter Probe wird der Deckel, um einerseits eine Controle zu haben, andererseits um denselben für die nächste Probe benutzen zu können, über der Lampe anfangs sehr gelinde erhitzt, später aber stark geglüht, was unter einem gutziehenden Abzuge vorzunehmen ist. Das Gewicht des ausgeglühten Deckels sammt Unterlage ändert sich nur sehr wenig, wenn die nöthige Vorsicht beim Ausglühen beobachtet wurde.

Zum guten Gelingen der Probe ist es nöthig, dass der Rand des Glühtiegels sowie des Golddeckels möglichst eben sind und gut auf ein-

*) Dingl. polytechn. Journ. **204**, 47 aus der österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1872, No. 9.

**) 2—3 Minuten sind hierfür hinreichend.

ander passen, um Verflüchtigung von Quecksilber zu verhindern, ferner muss die Höhlung des Golddeckels eine genügend tiefe sein, um die für die erforderliche Kühlung ausreichende Wassermenge aufnehmen zu können. Die zu verwendende Eisenfeile soll frei von Fett sein, da sonst die Destillationsproducte desselben den Quecksilberspiegel unansehnlich machen.

Das Abspülen mit Alkohol hat einerseits den Zweck, etwaige doch vorhandene bituminöse Stoffe oder Destillationsproducte zu entfernen, andererseits das Trocknen des Deckels zu beschleunigen.

Bei den Versuchen, welche zur Prüfung der Methode ausgeführt wurden, hat sich gezeigt, dass, wenn der Golddeckel grössere Mengen von Quecksilber aufzunehmen hatte, das Amalgam etwas dünnflüssig war und beim Neigen des Deckels sich hin und her bewegte. Sollte dieser Fall eintreten, so müsste man natürlich den zum Abspülen verwandten Alkohol sammeln, um kein Quecksilber zu verlieren.

Was die Menge des zu verwendenden Probemehles betrifft, so dürften folgende Quantitäten am geeignetsten sein:

für die ärmsten Erze bis zu einem Gehalte von circa 1 % 10 Grm.
für Erze von 1—10 % Gehalt . . . . 5 Grm.
« « « 10—30 % « . . . . 2 «
« « « über 30 % « . . . . 1 «

Aus den nachstehend mitgetheilten analytischen Belegen geht hervor, dass sich das Verfahren hauptsächlich für ärmere Quecksilbererze (bis zu 10 % Gehalt) eignet.

Eingewogen	Berechnet Quecksilber	Gefunden Quecksilber	Differenz	
Gramme.	Gramme	Gramme	Gramme	Gramme
Zinnober.			+	—
0,0035	0.0030	0,0030	—	—
0,0050	0.0043	0,0035	—	0.0008
0,0055	0,0047	0,0040	—	0,007
0,0190	0,0163	0,0155	—	0,008
0,0830	0,0715	0,0695	—	0,0020
0,1200	0,1034	0,1005	—	0,0029
0,1275	0,1099	0,1075	—	0,0024
0,1950	0,1680	0,1630		0,0050
0,2855	0,2460	0,2410	—	0,0050
0,4315	0,3718	0,3660	—	0,0058
Metallisches Quecksilber				
0,2220	—	0,2200	—	0,0020
0,4510	—	0,4460	—	0,0050
0,6690	—	0,6665	—	0,0025

Ueber das Probiren des Silbers. In einer umfangreichen Abhandlung beschreibt Dr. H. E. Busteed*) das Verfahren, welches in den königl. grossbrit. Münzen in Ostindien zum Probiren des Silbers eingeführt ist. Dasselbe ist auf die Ausfällung des Silbers als Chlorsilber und Wägung des letzteren gegründet, bezüglich der Einzelnheiten muss

*) Journal of the Asiatic Society of Bengal und Chem. News **24**, 243.

Schema zur U

bei

5 Vol. Oel werden mit 1 Vol. Kalilauge von 1,34 tüchtig geschüttelt. Die Masse ist:	Schneeweiss (Mandelöl, sehr gutes Rüböl, gebleichtes Olivenöl).	Gelbli Mohnöl, Oli Rüböl, Ses
In einem Reagensglase werden vorsichtig gleiche Vol. Oel und rothe rauchende Salpetersäure zusammen gegossen. An der Berührungsstelle bildet sich eine Mittelzone, diese ist	schmal u. hellgrün, das Oel selbst wird flockig und undurchsichtig: Mandelöl.	dunkelgrü oben zu r Mohnöl
	10 Tropfen Oel und 2 Tr	
In einem Reagensglase wird das Oel mit concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, die Berührungsstelle des Oels und der Säure ist gefärbt:	Schön grün mit braunen Streifen: Rüböl.	Gelb, be Schütteln br lich oliven Mohnöl, Ma
Bei der Elaïdinprobe wird die Oelmasse:	Fest, krümlich und weiss: Olivenöl, Mandelöl, gebleichtes Rüböl.	Fest, krümlic gelblich: R
Beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser entsteht Pflaster, dessen Consistenz ist:	Fest: Olivenöl.	schmierig Rüböl, Man Sesamöl
Löslichkeit eines Theils Oel in Alkohol:	1 : 1 Ricinusöl.	1 : 25 Mohnöl
Das specifische Gew. der Oele ist:	0,913 Mohnöl und Oel von Brass. Nap.	0,914 Mandelöl u. C Brass. car
Temperaturen nach Celsius, bei denen die Oele aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen.	— 27° Hanföl.	— 18° Ricinusö
		+ 2,5° + 6° bi Olivenöl, Schm

ich auf die Originalabhandlung verweisen, da dieselbe einen Auszug nicht wohl gestattet.

Für die Prüfung der fetten Oele hat G. Glässner*) die nachstehend mitgetheilte Tabelle zusammengestellt. Verfasser schickt derselben noch eine ausführliche Beschreibung der wichtigsten fetten Oele voraus, bezüglich deren auf die Original-Abhandlung verwiesen werden muss.

*) Arch. d. Pharm. [2] **149**, 201.

ung der fetten Oele

eratur.	nach dem Aufkochen.			
ünlich. öl, Hanföl, . u. künstlich rbte Oele.	Rosa. Raffinirtes Rüböl.	Braun u. starr, Hanföl.	Gelbbraun und flüssig, Leinöl.	Roth. Thran.
und schön laugrün: livenöl.	braunroth, Leberthran.	grün, nach oben roth: Leinöl.	braunroth, nach unten grünlich: Rüböl.	das ganze Oel färbt sich nach einiger Zeit roth: Leinöl.
efelsäure	Gleiche Vol. Oel und Säure			
	ohne Schwefelkohlenstoff			m. Schwefelkohlenst.
ie, bald in arz überg. , ziehen sich langenwin- n durch die keit: Thran.	beim Schütteln schön dunkelgrün: Rüböl.	grün: Leinöl, Hanföl.	roth: Thran.	mit dem 20fach. Vol. Schwefelkohlenstoff prachtvoll violette, rasch in Braun übergehende Färbung: Thran.
und roth: esamöl.	Wachsartig und weiss: Ricinusöl.	In der Elaïdinmasse zeigen sich Oelstreif. und Tropfen: Oelgemische, in denen sich trocknende Oele befinden.	Unverändert: Leinöl, Mohnöl, Nussöl.	Aether. Oele, zur Geruchscorrection dem Olivenöl zugesetzt, schwimmen auf dem Elaïdin.
ig, doch mit t trocknend: nende Oele.				
1 : 30 Hanföl.	1 : 40 Leinöl.	1 : 60 Mandelöl.		
0,918 livenöl.	0,928 Sesamöl.	0,926 Sonnenblumenöl.	0,950 0,970 Ricinusöl.	0,930 Leinöl.
bis — 20° Leinöl.	— 16° Sonnenblumenöl.	— 6° Oel von Brassic. Napus.	— 4° Oel von Brass. camp.	— 5° Sesamöl.
bis — 25° idelöl.				

Zum Nachweis von Curcuma in Rhabarber und gelbem Senf empfiehlt Maisch*) die Substanz 1—2 Minuten lang mit absolutem Alkohol zu schütteln, zu filtriren und zum Filtrat erst eine concentrirte Boraxlösung, dann Salzsäure zuzufügen.

Ist der Senf nicht mit Curcuma versetzt, so erhält man ein trübes Filtrat, das durch Boraxlösung hellgelb und bei Uebersättigung mit Salzsäure wieder farblos oder weisslich wird. Ist Curcuma zugegen, so wird das gelb gefärbte Filtrat durch Borax braun und bleibt es auch bei Zusatz von Salzsäure. Verfasser hat in allem sogen. gelbem Senf, welcher in Amerika im Handel vorkommt und theils englischen, theils amerikanischen Ursprungs war, Curcuma nachgewiesen.

Beim Rhabarber ist bei Abwesenheit von Curcuma das Filtrat durch die harzigen Substanzen braungelb, bei Gegenwart von Curcuma heller gelb gefärbt. Auf Zusatz von Boraxlösung geht die Farbe in beiden Fällen in rothbraun über. Setzt man nun reine Salzsäure in grossem Ueberschusse zu, so färbt sich die reine Rhabarbertinctur augenblicklich hellgelb, während bei Anwesenheit von Curcuma die Farbe nur etwas heller braunroth wird.

Zur Prüfung des Rosenöls. Grund**) macht darauf aufmerksam, dass die Beobachtung des Gefrierpunktes zur Beurtheilung des Rosenöles nicht ausreicht, da häufig Alkohol zugesetzt wird, um den Gefrierpunkt auf Kosten des Geruches zu erhöhen. Die Fälschung ist leicht zu erkennen, indem man in ein Cylinderglas, am besten ein graduirtes, etwas warmes Wasser giesst und unter genauer Beobachtung der Mengenverhältnisse etwas von dem zu untersuchenden Oele hinzufügt. Die an das Wasser abgegebene Quantität des gefälschten Rosenöles entspricht der zugemischten Menge Alkohol.

Zur Erkennung der mit Chinoidin beschwerten Chinarinden schlägt Hager***) folgendes Verfahren vor.

5 Grm. der grobgepulverten Rinde werden mit 20 CC. kalten Wassers, dem 2 CC. verdünnte Schwefelsäure (1,115 spec. Gew.) zugesetzt sind, in einem Mörser angerieben und nach Verlauf von 2 Minuten wird das Gemisch auf ein passendes kleines Filter gebracht. Ist das Volum des Filtrates zu gering, so drückt man das Filter dicht gegen die Trichterwand und deplacirt einen Theil der Flüssigkeit durch

*) Amer. Journ. of Pharm. 1871, p. 259.

) N. Jahrb. f. Pharm. **35, 165.

***) Pharm. Centralh. **12**, 449.

5 CC. Wasser, welche man auf den Filterinhalt giesst. Von dem Filtrat gibt man 2—3 CC. in ein Reagensglas und setzt mit Hülfe eines Glasstabes ein oder zwei Tropfen Ammon zu, so dass eine leichte Trübung entsteht, welche man wiederum durch Zusatz einiger Tropfen des sauren filtrirten Chinaauszuges zum Verschwinden bringt. Letzteres hat allerdings seine Schwierigkeit, da die einmal durch Alkali bewirkte Trübung einer Chinoidinlösung durch verdünnte Säure schwer ganz aufgehoben werden kann. Es genügt, wenn die Flüssigkeit wieder einigermaassen durchsichtig geworden ist. Der Zweck dieser Operation ist, eine ziemlich neutrale oder doch nur äusserst wenig saure Flüssigkeit herzustellen. Auf die Oberfläche derselben lässt man nun mittelst eines Glasstabes 2—5 Tropfen eines gesättigten Phenolwassers*) behutsam niederfliessen. Bei Gegenwart von Chinoidin entsteht eine weisslich dichte Trübung an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten. Bei Zusatz von mehr Phenolwasser wird nach dem Umschütteln die Mischung je nach der Menge gegenwärtigen Chinoidins anhaltend milchig oder nur undurchsichtig trübe.

Man kann auch von dem neutral gemachten Chinaaufgussfiltrat 1—2 Tropfen in Phenolwasser einfallen lassen; bei Gegenwart von Chinoidin sieht man diese Tropfen von einer wolkigen weisslichen Trübung begleitet zu Boden sinken und dort eine trübe Schicht bilden.

Liegt eine Rinde vor, die nicht mit Chinoidin beladen aber aus einem alten Lager ist, so bemerkt man unter denselben Umständen ein leichtes Wölkchen von Trübung, welches aber nie so dicht ist, dass die Durchsichtigkeit der betreffenden Flüssigkeitsschicht gestört wird.

Mit einem in der Wärme bereiteten Chinaauszuge kann die Reaction nicht angestellt werden, da dann immer Umsetzungsproducte der Chinaalkaloïde zugegen sind, welche mit dem Phenolwasser dieselbe Reaction liefern.

Prüfung des Perubalsams. E. Schwabe**) empfiehlt 1 Grm. des zu prüfenden Balsams mit 4—5 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure zusammenzureiben. Ist der Balsam unverfälscht, so bildet sich eine zähe, knetbare Masse, welche beim Erkalten so fest wird, dass man sie mit dem Pistill ganz aus dem Mörser heben kann. Enthält

---

*) Durch kräftiges Durchschütteln von 6 Th. reinen käuflichen Phenols mit 100 Th. Wasser und Filtration hergestellt.

) Archiv d. Pharm. **142, 241.

der Balsam dagegen Ricinusöl oder Copaivabalsam, so erscheint die Masse salbenartig schmierig.

Die Unterscheidung von Gummi arabicum und Dextrin lässt sich nach Herm. Hager*) leicht durch folgende Reactionen bewerkstelligen:

1) Gummi arabicum enthält keinen Krümelzucker, Dextrin dagegen enthält Krümelzucker, der durch die Trommsdorff'sche Zuckerprobe gefunden werden kann.

2) Eine Gummilösung wird durch Zusatz einer Lösung von Oxalsäure trübe und milchig, da das Gummi arabicum eine Kalkverbindung enthält; eine Dextrinlösung bleibt dabei ziemlich klar.

3) Gummi arabicum gibt, wenn die Lösung mit einem neutralen Eisenoxydsalz versetzt wird, einen schlammigen gelben Bodensatz.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Nachweisung einer Rhodanverbindung im Speichel. Eine Lösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd bewirkt bekanntlich im Speichel eine Rothfärbung, ein Beweis von dem Vorhandensein einer Rhodanverbindung in diesem Secret. Der Nachweis einer solchen lässt sich nach R. Böttger**) in noch weit auffälligerer Weise in der Art führen, dass man etwas Speichel auf einen mit Guajactinctur imprägnirten Streifen schwedischen Filtrirpapiers fallen lässt, nachdem dieser Streifen zuvor getrocknet und durch eine zweitausendfach verdünnte Kupfervitriollösung gezogen worden ist. Augenblicklich sieht man die mit Speichel benetzte Stelle des Papierstreifens sich stark bläuen. Die Reaction ist ganz vorzüglich. (N.)

Methode der Milchanalyse für klinische Zwecke. John Muter***) wendet Franklands†) Methode der Trinkwasser-Analyse, durch Ver-

*) Pharm. Centralh. **12**, 206.

**) Archiv der Pharm. Bd. 198, p. 59.

***) Aus Lancet Bd. 1, p. 6, durch Schmidt's Jahrbücher d. gesammten Medicin, Bd. 153, p. 12.

†) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 489.

brennen im Vacuum, auch zur Untersuchung der Frauenmilch an. Ein kleines Papierfilter wird mit frisch geglühtem Kupferoxyd gefüllt, in einen Trichter gepasst und dieser nebst Inhalt im Luftbade so lange bei 100 ° C. erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Sodann lässt man 5 Tropfen der zu analysirenden Milch so auf das Kupferoxyd im Filter fallen, dass das Papier in keiner Weise benetzt wird, bringt den Trichter wieder auf die Wage und erhält so durch abermalige Wägung das Gewicht der zur Analyse angewandten Milch. Trichter mit Inhalt wird darauf mehrere Stunden im Luftbade bei 105 ° bis zum constanten Gewicht getrocknet und eine dritte Wägung ergibt sodann den Gehalt der Milch an Wasser und festem Rückstande. Hierauf wird der Inhalt des Trichters in einem erwärmten Glasmörser mit mehr Kupferoxyd gemischt, die Mischung in die Verbrennungsröhre gefüllt, frisch reducirtes Kupfer vorgelegt und die Röhre sodann mit der Sprengel'schen Luftpumpe verbunden. Ist alle Luft aus dem Verbrennungsrohr ausgepumpt, so wird die Verbrennung wie gewöhnlich ausgeführt. Sämmtliche Gase werden mit Hülfe der Pumpe, unter Anwendung der in England gebräuchlichen M'Leod'schen Apparate, über Quecksilber aufgefangen und die einzelnen volumetrisch bestimmt. Der Verfasser gibt folgende Beleganalyse:

Milch von E. S. vor einem Monat entbunden. Kind gesund.

Angewandt 0,24 Grm. Milch.

Fester Rückstand	. . . .	0,0264	=	11,00 %
Gefunden	Stickstoff . . .	0,0014	=	0,5833 %
	Kohlenstoff . .	0,0167	=	6,5420 %

Hieraus berechnet sich:

Wasser	89,00 %
Proteinsubstanz	3,71 %
Zucker und Fett . . .	7,29 %
	100,00

Die Oxydationsproducte der Gallenfarbstoffe und ihre Absorptionsstreifen. In dem ersten Theil ihrer umfassenden Arbeit liefern A. Heinsius und F. Campbell*) eine sehr werthvolle historische Zusammenstellung der durch frühere Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe bereits gewonnenen Resultate. Der zweite Theil umfasst eine genaue und detaillirte Beschreibung der Spectralerscheinungen, welche die

*) Archiv der Physiologie Bd. 4, p. 497.

verschiedenen Gallenpigmente unter dem Einflusse oxydirender Agentien darbieten. Die sehr ausführliche Arbeit erlaubt keinen Auszug, daher wir uns hier damit begnügen müssen, auf das Original zu verweisen. Nur sei erwähnt, dass es den Verfassern gelang, den bei der Gmelin-schen Reaction beim Uebergang von Grün in Blau entstehenden blauen Farbstoff künstlich darzustellen und die Identität desselben mit dem von Stokvis künstlich dargestellten Choleverdin nachzuweisen. Die Verfasser schlagen für dieses Product anstatt Choleverdin den Namen Bilicyanin vor. Dagegen behalten sie für das letzte Endproduct der Oxydation, welches Maly zuerst darstellte und beschrieb, den von seinem Entdecker gewählten Namen Choletelin bei. Die Verfasser fanden das Bilicyanin in den Gallensteinen, aber nicht in der frischen Galle, wo es ebensowenig wie Biliverdin vorkommt, sich aber in den alkalischen Extracten unter Luftzutritt rasch entwickelt. Im Harn Icterischer konnte Bilicyanin niemals, dagegen sehr oft Choletelin nachgewiesen werden. Jeder weiss, dass der dunkelgefärbte Harn, welcher bei verschiedenen Leberkrankheiten entleert wird, die Gmelin'sche Reaction oft nur sehr unvollkommen zeigt. Das über die Oxydationsproducte der verschiedenen Gallenfarbstoffe jetzt Bekannte erklärt dieses vollkommen. In solchem Harn kommt oft nur Choletelin vor, das letzte Oxydationsproduct, das bei der Gmelin'schen Reaction entsteht, wenn die gelbe Färbung eingetreten ist. Dass solcher Harn den bekannten Farbenwechsel nicht zeigen kann ist klar. Ausser Choletelin kommt oft noch Gallenfarbstoff vor, welcher auf Zusatz von Säuren in Form grüner und brauner Flocken gefällt wird. Solcher Urin gibt natürlich eine Gmelin'sche Reaction und darin kann man, wenn die Menge dieses Pigments nicht zu gering ist, durch Alkalien und Oxydationsmittel die Absorptionsstreifen des Bilicyanins hervorrufen. Im Harn unterliegt das Choletelin nicht leicht einer Zersetzung. Man kann den Harn mit Säuren oder Alkalien kochen, ohne dass die Streifen γ und δ (Jaffé's Bezeichnung) verschwinden oder auch nur schwächer werden. In der sauren Lösung tritt der Streifen immer früher auf als in der alkalischen. Oft wird der Streifen nicht beobachtet im unvermischten Harn, sofort tritt er dann aber auf Zusatz von Salzsäure auf. Wenn man darauf Kali in Ueberschuss zusetzt, so wird gewöhnlich gleich der Streifen δ beobachtet; bisweilen ist der Zusatz von Chlorzink erforderlich und dies ist in der Regel der Fall, wenn man Ammon zugefügt hatte. Daher ist es vortheilhaft, den Harn vorher mit Salzsäure zu

vermischen. Schliesslich erinnere ich daran, dass Maly*) seine Arbeit über die künstliche Umwandlung des Bilirubins in Harnfarbstoff mit folgenden Worten schliesst:

«Ganz vor Kurzem haben Heinsius & Campbell (Pflüger's Arch. IV. 497) den Farbstoff des Harns und der Fäces mit dem von mir dargestellten und Choletelin genannten Endproducte der Gmelinschen Farbstoffreaction identificiren zu müssen geglaubt. Nun aber sind, ausser einer Spectralerscheinung, die Eigenschaften ganz andere, dass, wenn ich auch nicht der Entdecker des Choletelins wäre, ich doch diese Ansicht sofort als irrig erkennen müsste.»

Ueber die Bestimmung des Schwefels bez. der Taurocholsäure in der Galle. E. Külz**) führte die Schwefelbestimmung in der Galle nach der bekannten Methode von Carius aus.

Um jede Verunreinigung zu vermeiden, wurde die Galle mittelst Trokar aus der Blase in ein Becherglas abgelassen und in flüssiger Form zu den Bestimmungen verwandt. Mittelst einer feinen ausgezogenen Pipette wurde sie aus dem Becherglase eingesogen und so in ein Analysenröhrchen gebracht. Das Röhrchen wurde in ein hergerichtetes Einschmelzrohr, welches $1^1/_2$—2 Grm. Salpetersäurehydrat (spec. Gew. 1,5) enthielt, gebracht. Das Rohr wurde zugeschmolzen, in eine dickwandige Capillare ausgezogen und 2 Stunden auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit im Rohr durch salpetrige Säure blau bis blaugrün gefärbt. Vor dem Aufblasen muss man, um keinen Verlust zu erleiden, die im Capillarrohr befindliche Flüssigkeit durch gelindes Erhitzen austreiben. Die in ein Bechergläschen gespülte Flüssigkeit wurde, um die Salpetersäure zu zerstören, mit conc. Salzsäure versetzt und abgedampft. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen conc. Salzsäure nochmals zur Trockne gebracht; dann mit Wasser aufgenommen, von den geringen Spuren ausgeschiedener Kieselsäure abfiltrirt, das Filtrat nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Chlorbaryum gefällt. Die Fehlerquelle, auf welche Tollens und Linnemann aufmerksam gemacht haben, kann nur bei Chlorbestimmungen in's Gewicht fallen.

Aus den mitgetheilten Bestimmungen resp. Controlbestimmungen ergibt sich, dass die Fehlergrenze zwischen 5—10 Procent der Gesammtmenge des Schwefels schwankt. Diese nicht unbedeutende Differenz

---

*) Siehe diese Zeitschr. Bd. 11, p. 110.

**) Reichert's und du Bois-Reymond's Archiv 1872. p. 98.

kann nicht der Methode an sich, sondern nur dem Umstande zugeschrieben werden, dass verhältnissmässig nur sehr geringe Mengen Galle zur Analyse verwandt wurden. Eine Bestimmung der festen Bestandtheile der Ochsengalle, in welcher der Schwefel bestimmt wurde, ergab, dass sie nur 6—8 Procent enthielt. Daraus wird zur Genüge ersichtlich, wie wenig Substanz in der That zu den Bestimmungen angewandt wurde.

Zur Erzielung möglichst gut stimmender Resultate wird es sich daher empfehlen, die getrocknete Galle zur Analyse zu verwenden. Zur Trocknung der Galle wird sich am besten ein Porzellanschiffchen eignen, das dann anstatt des zu diesen Bestimmungen benutzten Analysenröhrchens in das Einschmelzrohr gebracht wird. Da das Trocknen der Galle immerhin mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so wird man gut thun, die flüssige Galle schichtweise in das Porzellanschiffchen einzutragen und die einzelnen Schichten nach und nach zu trocknen, bis man eine zur Analyse ausreichende Menge trockner Galle hat. Da man bei dieser Gelegenheit zugleich die festen Bestandtheile der Galle bestimmen kann, so braucht man durch die Anwendung von trockner Galle nur verhältnissmässig wenig Zeit mehr zur Ausführung einer solchen Bestimmung.

Als Vorzüge der befolgten Methode hebt Külz folgende hervor:

1. Sie ist einfach und leicht ausführbar und wenig zeitraubend.
2. Die Schärfe der Resultate hängt weniger von der Geschicklichkeit des Untersuchenden ab.
3. Sie bietet die Gewissheit, dass sämmtlicher Schwefel oxydirt wird.
4. Es lässt sich mit einer geringen Abänderung in derselben Portion der Chlor- und Phosphorgehalt der Galle bestimmen.
5. Man braucht nur sehr geringe Mengen Galle. Der Gallenblaseninhalt selbst kleiner Thiere genügt schon zu einer Analyse, während Bensch z. B. 6 Gallenblasen von Füchsen bedurfte, um kaum 1 Gramm gereinigte Galle zu erhalten.
6. Die nach dieser Methode gemachten Bestimmungen lassen eine Vergleichung des Schwefelgehalts der Gallen verschiedener Thiere zu.

Zur Bestimmung der Taurocholsäure und Glykocholsäure möchte Külz folgenden verhältnissmässig einfachen und sichern Weg vorschlagen, dessen derselbe sich bei seinen weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand bedienen wird.

Man bestimmt zunächst die festen Bestandtheile der Galle, sodann in einer bestimmten Quantität flüssiger Galle die gallensauren Alkalien zusammen nach dem von Hoppe angegebenen Verfahren, darauf in einer kleinen Portion der so erhaltenen gallensauren Alkalien den Schwefelgehalt nach der oben angegebenen Methode. Aus dem Schwefelgehalt liesse sich der Gehalt an taurocholsaurem und indirect an glykocholsaurem Salz berechnen. Zur Controle bestimmt man in der getrockneten Galle den Schwefelgehalt und berechnet daraus ebenfalls den Gehalt an taurocholsaurem Salz. Wird ein Plus in letzterem Falle gefunden, so sind zwei Möglichkeiten denkbar: entweder befindet sich in der Galle noch ein schwefelhaltiger Stoff, der durch Alkohol abgeschieden wird, oder es sind nicht alle gallensauren Alkalien nach dem Hoppe'schen Verfahren abgeschieden. Als eine weitere Controle könnte eine Alkalienbestimmung der abgeschiedenen gallensauren Salze dienen.

Zur qualitativen Prüfung des Urins auf Zucker. Filtrirt man nach den Untersuchungen von J. Seegen*) einen schwach zuckerhaltigen Urin bis zur vollständigen Entfärbung wiederholt (4—5 Mal) durch Thierkohle, so gibt das wasserhelle Filtrat eine ungleich bessere Zuckerreaction mit Fehling'scher Lösung als der ursprüngliche Urin; immerhin aber ist die durch kleine Zuckermengen bewirkte Reduction lange nicht so charakteristisch wie durch eine gleich schwache wässerige Zuckerlösung. Es sind also offenbar auch in dem vollständig entfärbten Urin noch die Ausfällung des Kupferoxyduls hemmende Bestandtheile vorhanden. Die Reduction wird dagegen aber eine sehr charakteristische, wenn nach vollendeter Filtration die auf dem Filter befindliche Kohle mit wenig destillirtem Wasser gewaschen und das Waschwasser zur Probe benutzt wird. Dieses Waschwasser ist bei manchen zuckerhaltigen Urinen der Trommer'schen Probe gegenüber ebenso empfindlich, wie eine wässerige Zuckerlösung. Bei sehr gefärbten Urinen, mit hohem spec. Gew., ist die Reaction in dem ersten Waschwasser der Kohle meistens nicht so empfindlich. Seegen beobachtete aber, dass in diesen Fällen das zweite und dritte Waschwasser eine viel charakteristischere Reaction gab, als das erste. Directe quantitativ ausgeführte Versuche lieferten endlich den schlagenden Beweis, dass reine Thierkohle beträchtliche Mengen von Zucker zurückhält, welche weder durch kaltes noch durch heisses Wasser ausgewaschen werden können. Kohle darf also

*) Archiv f. d. g. Physiologie Bd. 5, p. 375.

nicht benutzt werden, wenn es sich um eine genaue quantitative Zuckerbestimmung handelt.

Ueber Bestimmung der Harnsäure im Urin. H. Schwanert*) hat die von E. Salkowski**) zur Bestimmung der Harnsäure im Harn vorgeschlagene Methode einer Prüfung unterworfen und gefunden, dass die Menge der aus dem Harn durch Salzsäure und Silberlösung gefällten Harnsäure fast genau so gross ist, wie die Menge der aus dem Harn allein durch Salzsäure gefällten Harnsäure, nachdem ihr für je 100 CC. der vorhandenen und verbrauchten Flüssigkeit noch 0,0048 Grm. zugerechnet worden sind. (Correction von Voit und Zabelin.) Nach Schwanert lässt sich daher die Harnsäure im Harn ebenso richtig und jedenfalls einfacher und schneller bestimmen, wenn die durch Salzsäure nicht ausgefällte Harnsäure nach der vorhandenen und verbrauchten Flüssigkeitsmenge berechnet und der gefällten zugezählt wird, als wenn sie ziemlich umständlich und zeitraubend, nach Salkowski's Vorschlage, mit Silberlösung gefällt, aus dem Niederschlage dargestellt und dann der mit Salzsäure gefällten Harnsäure zugezählt wird. Auch dürften, fährt Schwanert fort, die seit 7 Jahren ausgeführten Harnsäurebestimmungen genauer sein, wie Salkowski meint, denn so lange schon berücksichtigt man bei Harnsäurebestimmungen die von Voit und Zabelin ermittelten Mengen gelöst bleibender, durch Salzsäure nicht zu fällender Harnsäure. — Hierauf erwidert E. Salkowski***): «Ich habe den Werth für den nach Ausfällung durch Salzsäure gelöst bleibenden Antheil der Harnsäure stets grösser gefunden und halte daran fest. Ich habe ferner diesen Werth nicht constant gefunden und habe einige Fälle beobachtet, in denen der grössere Theil der vorhandenen Harnsäure der Fällung durch Salzsäure entging; ich hielt und halte mich nicht für berechtigt, positive Beobachtungen, in denen ich Versuchsfehler nicht aufzufinden vermag, zu unterdrücken, wenn sie auch scheinbar parodox und — wenn man so sagen darf — mir selbst, wie in diesem Fall, höchst ungelegen sind. Was den von Voit und Zabelin angegebenen und von Schwanert adoptirten Correctionsfactor für die Löslichkeit der Harnsäure betrifft, so erinnere ich daran, dass unter Voit's eigener Leitung Stadion neuerdings die Unhaltbarkeit

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 163, p. 153.

**) Diese Zeitschr. Bd. 10, p. 249, Bd. 11, p. 234.

***) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft Bd. 5, p. 410.

desselben nachgewiesen hat. Stadion's Correction führt (von den erwähnten Ausnahmsfällen abgesehen) zu ähnlichen Werthen wie meine directe Bestimmung. — Ich hebe noch ausdrücklich hervor, dass ich die Bestimmung der Harnsäure mit Hülfe der Silberfällung durchaus nicht für eine empfehlenswerthe Methode halte, dass vielmehr ihre Bestimmung durch eine bessere ein dringendes Desiderium bleibt. — Was die Uebereinstimmung der von Schwanert durch die Silberfällung erhaltenen Zahlen mit den unter Zugrundelegung eines richtigen (?) Correctionsfactors berechneten betrifft, so ist sie wohl als zufällig zu betrachten.»

Quantitative Bestimmung der Harnsäure im diabetischen Urin. E. Külz *) benutzte zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im diabetischen Urin die früher schon von Naunyn und Riess vorgeschlagene Methode mit bestem Erfolg. Der Harn wurde in einem grossen Glasgefässe gesammelt. Das Gefäss wurde verdeckt gehalten, stand in Eis und um jede Gährung zu verhüten wurden 1—2 CC. Kreosotwasser hinzugefügt. Diese Vorsicht war um so nothwendiger, da die bei der Gährung auftretende Säurebildung möglicherweise ein Harnsäuresediment bedingen konnte. Der Harn von 24 Stunden wurde, bevor er zur Analyse verwandt wurde, obgleich er völlig klar war, filtrirt.

Da es wesentlich ist, dass der durch neutrales essigsaures Blei erzeugte Niederschlag möglichst rasch abfiltrirt wird, so verwandte Külz statt 500 CC., wie Naunyn und Riess, 1000 CC., fällte sie mit Bleizucker aus — 80 CC. Bleizuckerlösung genügten dazu — und filtrirte durch ein Faltenfilter. 540 CC. des Filtrats entsprechen somit 500 CC. Harn. Das Filtrat wurde nun mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd so lange versetzt, bis in einer abfiltrirten Probe kein Niederschlag mehr entstand. Es ist in diesem Fall durchaus nothwendig, in einer abfiltrirten Probe zuzusehen, ob nach Quecksilberzusatz noch Fällung entsteht, da man sonst Täuschungen ausgesetzt ist. Dieser Niederschlag färbte sich nie rosenroth, auch nicht nach dem Stehen, womit Verfasser selbstverständlich die Angabe von Naunyn und Riess nicht bezweifeln will. Das essigsaure Quecksilberoxyd stellt man am besten sich selbst dar. Zur Darstellung rührt man in einer Reibschale gefälltes gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd mit Wasser zu einem mässig dicken Brei an, den man in ein zur Hälfte

*) Aus dessen Inaugural-Dissertation. Marburg 1872.

mit Essigsäure von 25—30 Proc. gefülltes, erwärmtes Kölbchen so lange einträgt, als noch eine Auflösung stattfindet.

Der Quecksilberniederschlag des diabetischen Harns wurde nun nach 24 stündigem Stehen abfiltrirt, mässig ausgewaschen und möglichst gut mittelst einer Feder heruntergenommen. Das Filter wurde in den Kolben, worin der Quecksilberniederschlag zersetzt werden sollte, hineingespült und durch Schütteln zerfasert. Dies erschien deshalb geboten, da der Quecksilberniederschlag dem Filter krystallinisch anhaftete und durch blosses Abspritzen mit Wasser nicht genügend entfernt werden konnte. Besondere Sorgfalt muss auf das Auskochen des Schwefelquecksilbers verwandt werden, da es eine grosse Oberflächenattraction besitzt. Dasselbe wurde 6mal wiederholt. Hierbei hebt Verf. hervor, dass die Harnsäure nicht selten krystallinisch an der Wand des Kolbens sich ausgeschieden hatte. Külz setzte daher 2—3 CC. einer Lösung von kohlensaurem Natron zur bessern Lösung der auskrystallisirten Harnsäure zu. Vor dem Zusatz von Kalilauge ist jedoch zu warnen, da sonst braune schmierige Massen mit durch's Filter gehen, welche die später abgeschiedene Harnsäure verunreinigen und sich nicht davon trennen lassen. Das Filtrat betrug in allen Fällen mindestens 300 CC., was bei dem häufigen Auskochen so voluminöser Niederschläge von Schwefelquecksilber gar nicht zu verwundern ist. Külz engte es daher auf den fünften Theil etwa ein, filtrirte nochmals, da beim Einengen noch nachträglich Trübung entstanden war und versetzte nun mit concentrirter Salzsäure. Alle weiteren Manipulationen geschahen in bekannter Weise.

Ursprung des Indicans im Harn. M. Jaffé*) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass nach subcutanen Injectionen von Indol (nach Baeyer's Methode dargestellt) constant sehr bedeutende Mengen von Indican im Urin auftraten. Die Ausscheidung beginnt schon wenige Stunden nach der Einspritzung und ist in der Regel innerhalb 24 Stunden beendigt. Eine tonische Wirkung des Indols liess sich dabei nie constatiren. Da wie Kühne gezeigt hat, das Indol zu den Producten der Pancreasverdauung im Darmcanal gehört, so scheint nunmehr die früher schon von Jaffé ausgesprochene Vermuthung, dass der Indicangehalt des Harns zum Theil wenigstens aus dieser Quelle stammt, thatsächlich begründet. Das Indol des Darmcanals wird grösstentheils mit den Faeces entleert und ertheilt diesen ihren charakteristischen Geruch;

---

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1872, p. 2.

ein geringer Theil wird resorbirt um unter Paarung mit einer zuckerartigen Substanz als Indican im Urin wieder zu erscheinen. — Ist eine Indolausscheidung mit den Excrementen verhindert z. B. durch Abschnürung des Darms, so wird man eine reichlichere Resorption dieser Substanz erwarten dürfen. Dem entsprechend fand Jaffé denn auch bei einem tödtlich verlaufenen Falle von Ileus (Incarceration des Dünndarms) bis zum Tode so colossale Indicanmengen im Urin, wie er sie früher bei keiner anderen Affection, ja kaum im Pferdeharn, beobachtet hat. (Auffindung von Indican im Urin nach Jaffé's Methode siehe diese Zeitschrift B. 10, pag. 126.).

Abscheidung der Carbolsäure aus dem Urin. Nach Untersuchungen von E. Salkowski*) geht die Carbolsäure aus der wässerigen Lösung beim Schütteln mit Aether zum grössten Theil in diesen über und bleibt beim Abdestilliren des Aethers zum grössten Theil zurück, aber wieder nur zum Theil; ein Theil, wiewohl nur Spuren, gehen mit den Aetherdämpfen über. Man kann sich davon überzeugen; wenn man den abdestillirten Aether mit etwas Kalilauge schüttelt und nochmals destillirt, die Carbolsäure lässt sich dann im alkalischen Rückstande nachweisen. Daher darf man auch den abdestillirten Aether nicht wieder zum Nachweis benutzen, sondern muss ihn vorher mit Kalilauge schütteln und nochmals abdestilliren. — Beim Urin operirt daher Salkowski wie folgt: Der Urin wird mit Weinsäure stark angesäuert, über freiem Feuer ca. die Hälfte abdestillirt, das Destillat zweimal mit dem mehrfachen Volum Aether geschüttelt, dieser abdestillirt, der Rückstand in einigen CC. Wasser gelöst, wenn nöthig filtrirt und damit die Lex'sche Reaction angestellt. In 200 CC. normalem Urin kann man nach diesem Verfahren die Carbolsäure nicht nachweisen. Bei einem Gehalt von $^1/_{2000}$ (also in 200 CC. Urin 0,1) erhielt S. eine sehr intensive Blaufärbung; Spuren von Reaction sogar im ersten Destillate. Bei einem Gehalt von $^1/_{4000}$ war die Blaufärbung auch noch ziemlich stark.

*) Archiv d. Physiologie, Bd. 5, p. 353.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber den Nachweis der Blausäure. Als Vorprüfung bei einer gerichtlichen Untersuchung auf Blausäure empfiehlt Almén*) die Guajacreaction, weil dieselbe so empfindlich sei, dass wenn sie negativ ausfällt, auch die fernere Untersuchung überflüssig wird. Zur Abscheidung der Blausäure aus organischen Massen räth Almén das Destilliren aus einem Chlorcalcium-, Salpeter- oder besser noch Paraffinbade an. Die Blausäure geht so sehr früh über, so dass man nach je 3 CC. die Vorlage wechseln muss. Selbst wenn die gesammte Blausäure nur einen kleinen Bruchtheil eines Grans beträgt, destillirt diese Menge nicht so rasch über, dass nicht noch das 5. bis 9. Destillat Blausäure enthielt, weshalb die Destillation nicht zu frühzeitig zu unterbrechen ist. Unter den Reactionen auf Blausäure bezeichnet Almén mit Recht die Rhodanreaction als die empfindlichste, obschon sie auf die gewöhnliche Art ausgeführt nicht die zuverlässigste ist. Es ist dem Verf. wiederholt vorgekommen, dass bei der Prüfung einer zweifelsohne blausäurehaltigen Flüssigkeit einzelne Proben die Rhodanreaction gaben, andere nicht. Alle Autoren stimmen darin überein, dass das Abdampfen nach Zusatz von Schwefelammonium vorsichtig im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade geschehen müsse, weichen aber darin von einander ab, wie weit die Verdunstung zu geschehen habe. Wird das Abdampfen bis zur völligen Trockne fortgesetzt, so kann man, weil das Rhodanammonium äusserst flüchtig ist, selbst bei der Temperatur des Wasserbades die Blausäure dann noch übersehen, wenn grössere Mengen vorhanden waren. Almén empfiehlt daher das Destillat vor dem Zusatz des Schwefelammoniums mit einem Tropfen schwacher Natronlauge zu versetzen und dann zur Trockne zu verdunsten. Es ist nun ganz gleichgültig wie lange man erwärmt, da alle Blausäure in Rhodannatrium verwandelt ist, welches sich bei der Temperatur des Wasserbades nicht verflüchtigt. Man löst dann den trocknen Rückstand in wenig Wasser, macht mit 1—2 Tropfen Salzsäure sauer und lässt einige Minuten stehen, ehe man das Eisenchlorid zusetzt, um dessen Reduction zu vermeiden; tritt dabei

*) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 36, p. 226.

violette Färbung ein, oder verschwindet das entstehende Roth rasch, so setzt man mehr Eisenchlorid zu, worauf die rothe Farbe intensiv und dauernd hervortritt. Dass Rhodanammonium selbst bei der Temperatur des Wasserbades in erheblicher Menge flüchtig ist, hat Almén durch wiederholte Versuche nachgewiesen. — Die bekannte Berlinerblaureaction führt man nach Almén am besten in der folgenden Art aus: Man versetzt zwei CC. des Destillats mit 1—2 Tropfen oxydhaltiger Eisenoxydullösung, fügt darauf 2—3 Tropfen schwache Natronlauge hinzu, schüttelt wohl um und versetzt nach etwa 5 Minuten mit Salzsäure in solcher Menge, dass Eisenoxydul und Oxyd sich lösen. Die Flüssigkeit wird dann, wenn Blausäure nicht zugegen ist, rothgelb und schliesslich klar und farblos, bei Gegenwart von Blausäure aber, je nach der Menge derselben, grün oder mehr oder weniger blau. Das gebildete Berlinerblau setzt sich später, oft erst nach 1—2 Tagen, in Flocken ab. Bei Ausführung dieser Reaction ist ein Ueberschuss von Natronlauge zu vermeiden, weil dadurch die Deutlichkeit der Reaction sehr beeinträchtigt wird. Erhitzen der Mischung zum Kochen ist nach Almén in Hinsicht der Deutlichkeit der Reaction ohne Einfluss. An Empfindlichkeit erreicht diese Reaction nicht ganz die Rhodanprobe, welche noch den Nachweis von $^1/_{5000}$ Gran Blausäure erlaubt. Die nach Dragendorff's Angaben versuchte Reaction mit Alkali und Pikrinsäure bei 50—60° C., wobei blutrothe Färbung eintritt, erwies sich nicht allein viel weniger empfindlich, sondern es zeigte sich auch, dass einerseits mehrere reducirende Stoffe, wie schweflige Säure, Zucker etc. dieselbe Reaction gaben, andererseits destillirtes Wasser allein mit Alkali und Pikrinsäure beim Erwärmen nach einiger Zeit sich etwas roth färbt, wodurch eine Verwechselung entstehen kann. Besser erwies sich die auf Bildung von Kupfercyanür beruhende Reaction, die am besten gelingt, wenn dabei wenig Natron und keine Erhöhung der Temperatur in Anwendung kommt; an Empfindlichkeit steht sie der Berlinerblauprobe nach.

Almén*) beschreibt ferner das von ihm und Eckmann angegebene Verfahren zur Prüfung auf Blausäure mittelst des Schönbein-schen Kupfersulfatpapiers und Eintreiben von Luft und führt Versuche über dessen Empfindlichkeit an, woraus hervorgeht, dass mittelst dieser Methode noch $^1/_{1000}$ Gran CyH in ca. 7 Unzen Urin mit Leichtigkeit nachweisbar ist, was 1 Theil Blausäure auf 3 Millionen Theil Flüssigkeit entspricht.

*) Siehe diese Zeitschr. Bd. 9, p. 429.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens darf die zu benutzende Kupferlösung nicht stärker als 1/4 Proc. sein. Nicht flüchtige Körper können bei diesem Verfahren nicht als die Sicherheit der Probe beeinträchtigend in Frage kommen, und von flüchtigen kommen im Magen nur solche von gleicher oder ähnlicher Einwirkung auf das Guajac-Kupfersulfatpapier vor, deren Einwirkung leicht zu beseitigen ist, wie dies bereits von Eckmann bezüglich des Ammoniaks und Schwefelwasserstoffs geschehen ist. Immerhin lässt Almén die Methode doch nur als Vorprüfung gelten, welche man nie unterlassen sollte, da sie bequem auszuführen ist und das Untersuchungsmaterial in keiner Weise beeinträchtigt. — Zur Isolirung der Blausäure aus dem Mageninhalt durch Destillation, ist es nach Almén bei alkalischer Reaction der Massen gleichgültig, welche Säure man in Anwendung zieht, da keine zur Bildung von Blausäure Veranlassung gibt, dagegen bei Anwesenheit von Ferro- oder Ferridcyanverbindungen auch die schwächste Säure bei erhöhter Temperatur Blausäure frei macht. Almén hat ferner ausführliche Untersuchungen über die Vortheile oder Nachtheile der Durchleitung eines Luftstroms zum Austreiben der Blausäure aus organischen Materien und Bindung mit schwacher Natronlauge gegenüber der Destillation angestellt, wobei er zu dem Resultat gelangte, dass bei gewöhnlicher Temp. durch den Luftstrom die Blausäure nur unvollständig und so langsam ausgetrieben wird, dass man die Berlinerblau-Reaction nur schwach, deutlicher dagegen die Rhodanreaction erhält. Sind aber keine Ferro- oder Ferridcyanverbindungen in der Mischung vorhanden, so darf man dieselbe dreist in kochendem Wasser erwärmen und wird dann mittelst des durchgeleiteten Luftstroms so viel Blausäure entführt, dass die Reactionen gleich stark und oft selbst noch schöner ausfallen als bei Anwendung von Destillation, obschon die totale Austreibung der Blausäure auch jetzt sehr langsam geschieht. Nach Alméns Versuchen lässt sich mittelst der Destillation 1 Mgr. Blausäure in 200 CC. Urin oder entsprechenden Mengen organischer Gemische mit Sicherheit nachweisen. Dieses Verfahren reicht für gewöhnliche Fälle vollständig aus, dagegen ist das Durchleiten eines Luftstroms unbedingt anzuwenden, wenn Ferrocyanverbindungen zugegen sind, weil man nur so die möglicher Weise vorhandene freie Blausäure von der während der Untersuchung neugebildeten scheiden kann.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

H. Fresenius.

Atomgewicht des Wolframs. H. E. Roscoe*) hat bei Gelegenheit einer grösseren Arbeit über Wolframverbindungen auch Atomgewichtsbestimmungen dieses Elementes ausgeführt und zwar sowohl durch Reduction der Wolframsäure als auch durch Analyse des Wolframsuperchlorids und ist zu der Zahl 92,02 gelangt, welche mit den von Anderen gefundenen Zahlen gut übereinstimmt.**)

1. Bestimmung durch Reduction der Wolframsäure.

Die Schwierigkeit, vollständig reine Wolframsäure zu erhalten, ist bekannt, schon Dumas***) hat darauf aufmerksam gemacht. Spuren von Alkalien bewirken die Bildung eines grünlichen Oxyds, welches nicht vollständig reducirt wird. Roscoe bereitete sich deshalb Wolframsäure durch Zersetzung von Oxychlorid mit Wasser und vollständiges Auswaschen des hellkanariengelben Pulvers. Beim Glühen in einer Verbrennungsröhre im Luftstrome, zum Zwecke vollständiger Austreibung des Chlors, nahm die Wolframsäure eine grünliche Färbung an, die einer Aufnahme von Alkali zugeschrieben werden muss. Es wurde daher eine andere Menge in einer Platinschale geglüht, wobei man ein rein gelbes Product erhielt. Dasselbe wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reducirt, das Metall an der Luft wieder oxydirt und diese Bestimmung mit demselben Präparate wiederholt ausgeführt. Da Platin von Wolfram angegriffen wird, so wurde die Operation in einem Porzellanschiffchen innerhalb einer Porzellanröhre ausgeführt. Nach jeder Reduction zeigte sich das Schiffchen mit einem metallischen Anfluge überzogen, der bei der Oxydation wieder verschwand. Ein vor dem Schiffchen eingeschobenes leeres Porzellanschiffchen zeigte keinen Anflug und keine Gewichtsveränderung, woraus geschlossen wurde, dass kein wesentlicher Verlust durch Verflüchtigung stattfindet.

Es resultirten folgende Zahlen:

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. **162**, 349.

) Vergl. diese Zeitschr. **1, 138; **3**, 260; **6**, 349.

***) Annal. Chem. Pharm. **105**, 85.

1. Ursprüngliches Gewicht der Wolframsäure	7,8840	Grm.
Wolfram nach der ersten Reduction	6,2438	«
2. Wolframsäure nach der Wiederoxydation	7,8806	«
Wolfram nach der zweiten Reduction	6,2481	«
3. Wolframsäure nach der zweiten Wiederoxydation	7,8792	«
Wolfram nach der dritten Reduction	6,2488	«

Aus dem Mittel der zweiten und dritten Bestimmung berechnet Roscoe das Atomgewicht des Wolframs zu 91,92.

2. Bestimmung aus der Analyse des Superchlorids.

Aus reinem metallischem Wolfram, welches aus Oxychlorid dargestellt worden war, wurde Superchlorid bereitet. Das Product war frei von Oxychlorid und lieferte beim Behandeln mit Wasser eine rein gelbe Säure, ein Beweis für die Abwesenheit niederer Chlorstufen.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz in der zur Analyse bestimmten ausgezogenen Verbrennungsröhre gewogen, im Wasserstoffstrome reducirt und die condensirte Salzsäure durch Fällen mit Silberlösung bestimmt.

Zur Wolframbestimmung wurde das Chlorid in einem Porzellanschiffchen zwei Tage lang einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt und dann in einer Porzellanröhre im Wasserstoffstrome reducirt.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

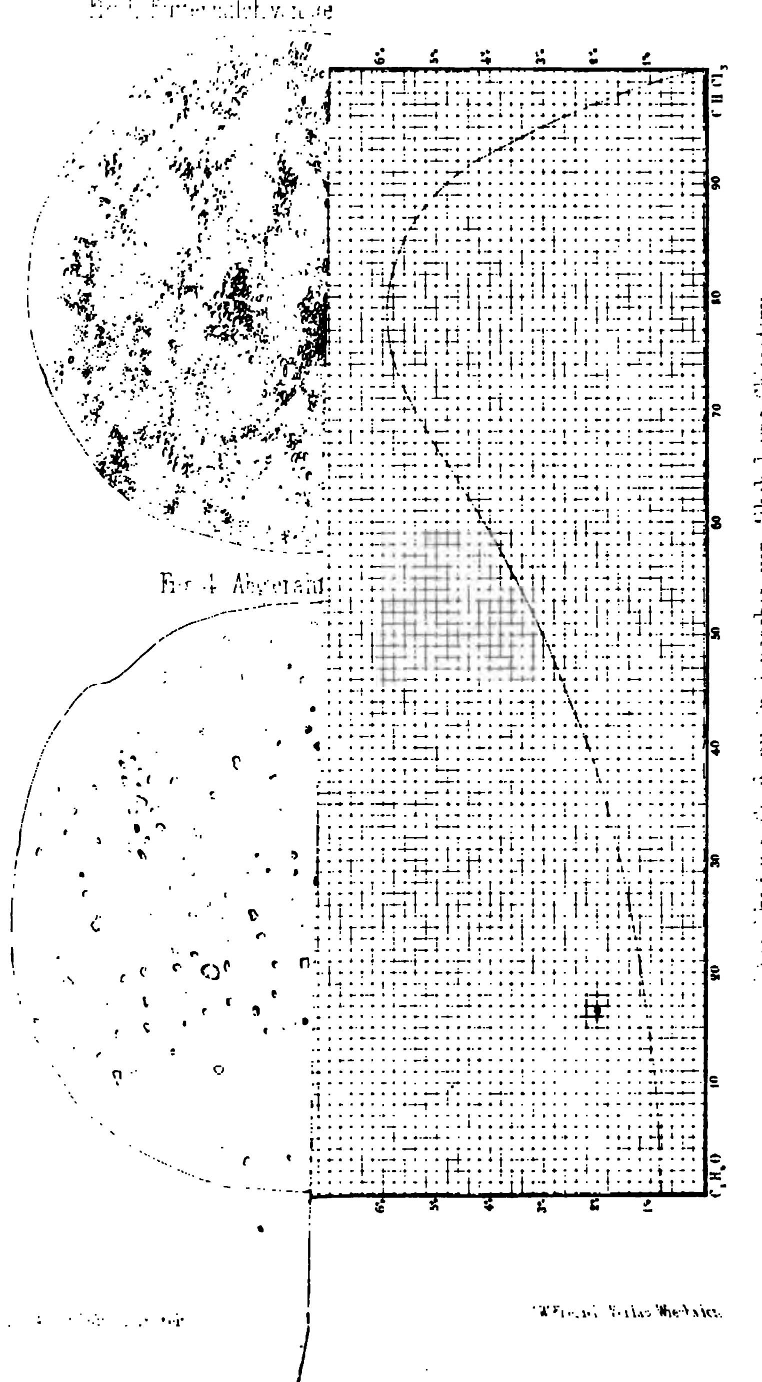
a) Chlorbestimmung:

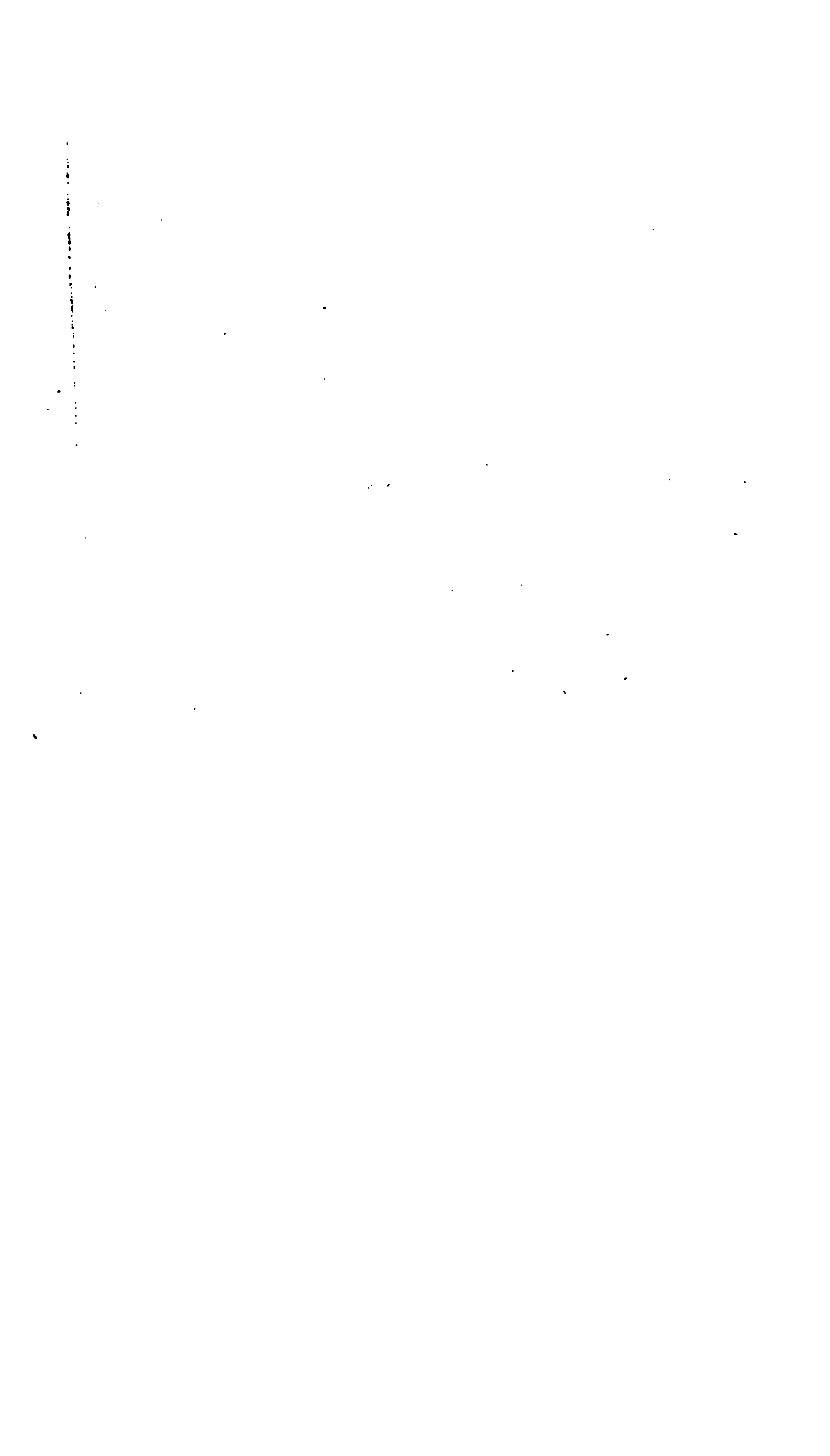
Gewicht des Superchlorids	19,570	Grm.
« « Chlorsilbers	42,3775	«
« « Silbers am Platindrahte	0,0265	«
Totales Gewicht des Chorsilbers (berechnet)	42,4127	«
Daraus berechnet sich Chlor	53,605	%.

b) Wolframbestimmung:

Gewicht des Superchlorids	10,4326	Grm.
« « Wolframs	4,8374	«
Daraus berechnet sich Wolfram	46,368	%.

Hieraus folgt das Atomgewicht 92,125 und als Mittel dieser und der obigen Bestimmung 92,02.





Ueber reine Galläpfelgerbsäure.

Von

Julius Löwe.

Ungeachtet der verdienstvollen Arbeiten, welche seit mehreren Decennien über diesen Gegenstand erschienen, sind wir doch bis heute noch im Zweifel, welche Ansicht von den vielen über die Zusammensetzung der Galläpfelgerbsäure die zutreffende ist und die Thatsache der Bildung von Gallussäure aus dieser am ungezwungensten deutet. Strecker fasste diese Säure bekanntlich als Glycosid auf, Wetherill als isomer mit der Gallussäure, Mulder, Robiquet, Rochleder, Hlasiwetz, Schiff und Andere als Digallussäure oder Anhydrid der Gallussäure. Nach Pelouze's Versuchen hingegen über das Absorptionsvermögen der Galläpfelgerbsäure für reines Sauerstoffgas unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Gallussäure lag die Vermuthung nahe, dass die Gallussäure durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Galläpfelgerbsäure entstehe, während nach meiner früher ausgesprochenen Ansicht die Galläpfelgerbsäure ein Oxydationsproduct der Gallussäure zu sein scheine *). Wenn man auch heute mit allem Grund mehr Gewicht auf die Auffassung der Galläpfelgerbsäure als Digallussäure legt, als auf die anderen ausgesprochenen Meinungen, so sind es doch sicherlich nicht die analytischen Resultate, welche für solche Annahme die Unterlage bilden, sondern vielmehr das Experiment, nach welchem Galläpfelgerbsäure sich beim Kochen mit verdünnten mineralischen Säuren zum grössten Theile in Gallussäure überführen lässt, denn ein Wasserstoffgehalt von 3,7 (statt 3,10 Proc.), welchen fast alle Verbrennungs-Analysen ergeben, ist sicherlich kein Beweis für eine solche Voraussetzung, und ein solches analytisches Ergebniss kann ebensowenig in die Reihe der Versuchsfehler eingewiesen werden, da bei

*) Da sich Gerbsäure neben Ellagsäure bei Behandlung mit Arsensäure bildet.

einem genauen Arbeiten sich die Schwankungen in engeren Grenzen bewegen. Ich meine, der Beweis: dass Galläpfelgerbsäure durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Gallussäure sich umsetzt, müsste mit befriedigenderer Uebereinstimmung, als bis jetzt, auch durch die Analyse beizubringen sein, um weitere Bedenken von dieser Anschauung fern zu halten; wenigstens lohnt es sich gewiss der Mühe, dem Grunde dieser Nichtübereinstimmung nachzuspüren.

Wenn wir uns bei einem Körper, wie die Galläpfelgerbsäure, die bereits einem so eingehenden Studium unterzogen wurde, noch in solchem Zweifel befinden, um wie weit mehr wächst derselbe, sobald wir unseren Blick auf die übrigen Körper der Familie lenken. Hier ist jeder Schritt auf dem Gebiete noch unsicherer, jeder Schluss noch vager. Wenn man daher schon bestrebt ist Methoden aufzustellen, welche zureichend erscheinen, den Gerbstoffgehalt verschiedener Gerbmaterialien festzustellen, so verstehe ich nicht, welche Zuverlässigkeit solche Bestimmungen beanspruchen, denn so viel wird sicherlich in Zukunft zweifellos bewiesen werden, dass der Gerbstoff der Galläpfel nicht identisch ist mit dem des Sumachs, der des Sumachs nicht mit dem des Kino und der des Kino nicht mit dem des Catechu und der Eichenrinde. Vorerst bleibt noch die Hauptaufgabe der Wissenschaft: die Reindarstellung, die Isolirung der Körper, welche wir nach ihren Eigenschaften berechtigt sind, zu dieser Familie zu zählen. Haben wir einmal erst darüber zutreffende Resultate von verschiedenen Forschern erlangt, sind die vorgeschlagenen Methoden der Reindarstellung als bewährt und die analytischen Ergebnisse als übereinstimmend befunden worden, so werden die ferneren Versuche weniger trügerische Resultate liefern. Wenn bei irgend einer Untersuchung die Immediat-Analyse Schwierigkeiten aufthürmt, so ist es bei der Reingewinnung der Körper dieser Familie, denn alle Untersuchungsmethoden sind hier in einen engen Kreis gewiesen. Von Lösungsmitteln nehmen hier Alkohol und Aether immer den ersten Platz ein, denn wässrige Auflösungen lassen eine Verdampfung durch künstliche Wärme ohne Befürchtung einer Zersetzung nicht zu und für freiwillige Verdampfung unter Mithülfe des luftverdünnten Raumes und der concentrirten Schwefelsäure sind unsere Mittel für grössere Flüssigkeitsmengen unzureichend, ganz abgesehen von dem ungeheuren Aufwand an Zeit, den derartige Verfahren beanspruchen.

Es war deshalb bei der vorstehenden Untersuchung über die Reindarstellung der Galläpfelgerbsäure schon Bedacht zu nehmen auf die Auf-

findung eines neutralen Lösungsmittels, welches den wässrigen Auflösungen der Galläpfelgerbsäure die Säure schneller und vollkommener beim Schütteln entzieht, als dieses beim Aether der Fall ist. Das Wünschenswertheste leistet in dieser Beziehung der Essigäther, denn er bedarf bei Anwendung einer selbst mässigen Menge nur eines einmaligen Schüttelns, um concentrirten wie verdünnten wässrigen Auflösungen der Gallusgerbsäure jeden Gehalt von Gerbstoff zu entziehen. Durch Abziehen und Abdestilliren nach der Klärung lässt sich die Galläpfelgerbsäure leicht und schnell gewinnen und ich zweifle kaum, dass sich dieses Lösungsmittel mit Vortheil schon bei der Extraction der Säure aus den Galläpfeln anwenden liesse. Aus der weiteren Eigenschaft der Galläpfelgerbsäure durch Kochsalz aus wässrigen Auflösungen fast vollständig ausgefällt zu werden, wurde unter Beihülfe von Essigäther nützliche Verwendung gezogen.

Bei eingehender Prüfung der in dem Handel vorkommenden besseren Sorten Tannins hat sich ergeben, dass dieselben schon vorzugsweise aus reiner Galläpfelgerbsäure bestehen, fast ausschliesslich nur verunreinigt mit wechselnden Mengen von Gallussäure.

Zuerst war die Frage zu entscheiden, ob die reine Galläpfelgerbsäure sich beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in Gallussäure und Zucker spaltet. Zur Erledigung dieses wurden 120 Grm. Galläpfelgerbsäure (durch Fällung aus conc. wässriger Lösung mittelst Aethers gewonnen) in 1200 CC. Wasser, mit einem Gehalt von 2 Proc. Schwefelsäure, gelöst und diese Flüssigkeit 8 Tage immer unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf freiem Feuer bis nahe zum Sieden erhitzt. Die Auflösung färbte sich während dieser Operation merklich dunkler und schied mit der Zeit kleine Mengen bräunlich gefärbter krystallinischer Ellagsäure aus. Nach Ablauf genannter Zeit wurde filtrirt und das Filtrat erst mit kohlensaurem Blei digerirt und zuletzt mit einem schwachen Ueberschuss von Bleizucker in der Siedehitze ausgefällt und durch feinen Flanell abgegossen. Das schwach gelb gefärbte Filtrat nebst dem gesammelten Waschwasser wurde unter Zusatz von kohlensaurem Blei auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben und mit grösseren Mengen Alkohols von 90 Proc. wiederholt ausgekocht. Diese filtrirte weingeistige Lösung blieb in einem verschlossenen Kolben 48 Stunden stehen, nach welcher Zeit sich ein gelblich gefärbter Bleiniederschlag noch in geringer Menge gebildet hatte. Nach ausgeführter Filtration wurde das aufgelöste Blei durch Einleiten von Schwefelwasser-

stoffgas entfernt, der Weingeist abdestillirt und der gebliebene amorphe braungelbe Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und wieder neben Schwefelsäure verdampft.

Die ganze Menge dieses Rückstandes betrug nach zwei Versuchen mit je 120 Grm. Tannin nicht über 1,5 Grm., derselbe ist ohne Veränderung unter Braunfärbung in wässriger Lösung kaum einzudampfen und löst sich dann nur theilweise noch selbst in kochendem Weingeist auf. Mit Bleisalzen und essigsaurem Eisen gibt er keine Reaction, wird jedoch in der weingeistigen Lösung durch Aether gefällt. und ebenso durch eine weingeistige Kalilösung, ohne dass jedoch die letztere Fällung die syrupartige Beschaffenheit zeigte, wie unter gleichen Verhältnissen der Traubenzucker. Glycerin-Kupferoxyd-Natron wird schon in der Kälte schneller in gelinder Wärme in dessen wässriger Lösung reducirt, ohne dass diese Reaction ein Beweis für die Gegenwart von Traubenzucker sein soll, denn man kann wohl fragen: welche organische Substanzen bewirken unter gleichen Umständen keine Reaction? Die Elementaranalyse ergab von der bei 100° C. getrockneten Substanz im Mittel bei nur drei Versuchen $C = 40{,}00$ $H = 4{,}78$. Für Traubenzucker vermag ich fragliche Substanz nicht anzusehen, sondern ich halte dieselbe für ein secundäres Derivat der Galläpfelgerbsäure, welches einem genauen Studium noch zu unterziehen ist und mit der von Strecker aufgestellten Formel für die Galläpfelgerbsäure nicht im Einklang steht.

Der nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure durch Ausfällen mit Bleizucker gewonnene Niederschlag wurde, nach dem Zurückstellen einer kleinen Menge, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse in der Siedehitze zersetzt, filtrirt, das Filtrat mit dem Rest des Bleisalzes aufgekocht, durch dichten Flanell gegossen, durch Schwefelwasserstoffgas das Blei entfernt und diese Lösung zur Krystallisation eingedampft, worauf sich nach mehreren Tagen ein dicker Brei von krystallisirter Gallussäure aus derselben abschied. Die Verzögerung der Krystallisation wird hier meist noch durch die Gegenwart von einem kleineren Theile unzersetzt gebliebener Galläpfelgerbsäure bewirkt, ungeachtet das anfängliche Kochen mit verdünnter Schwefelsäure so lange unterhalten wurde.

Aus diesem Grunde entstehen denn auch in der Mutterlauge sowohl mit Leimlösung wie mit den wässrigen Lösungen der Alkaloide Reactionen und man kann diesen unzersetzt gebliebenen Antheil in Substanz nachweisen, wenn man die Mutterlauge durch Eintragen von festem Kochsalz davon befreit, wodurch sich nach einigen Tagen die Lösung klärt und

ein halbflüssiger, etwas dunkler gefärbter Niederschlag zur Ausscheidung kommt, welcher nach dem Abwaschen mit concentrirter Kochsalzlösung, Aufnahme in Wasser und Schütteln mit Essigäther u. s. w. mit allen Eigenschaften der Gallusgerbsäure zu gewinnen ist.

Ich bringe im Nachfolgenden die verschiedenen Methoden zur Besprechung, deren ich mich zur Reindarstellung der Galläpfelgerbsäure bediente, oder nach welchen ich wenigstens die Erzielung eines Reinproductes hoffen durfte, und an diese gereiht zugleich die analytischen Resultate, welche von den auf diese Art gewonnenen Proben erlangt wurden.

I. Darstellung reiner Galläpfelgerbsäure mittelst Dialyse.

120 Grm. trockenes Tannin, durch Fällen der concentrirten wässrigen Lösung mittelst Aethers gewonnen, wurden in Weingeist von 90 Proc. aufgenommen und diese Flüssigkeit in eine geräumige mit Weingeist gut ausgelaugte neue Thonzelle gebracht und letztere in eine dickwandige mit Weingeist von gleicher Stärke gefüllte Flasche eingesenkt unter Beachtung, dass die äussere Flüssigkeitsschichte einige Linien höher stand, als diejenige in der Thonzelle. Nach dieser Aufstellung wurde die Flasche mit einem massiven Kautschukstopfen fest verschlossen, welcher in der Mitte durchbohrt war und dessen Durchbohrung eine dickwandige, mit einem Hahne versehene Glasröhre ausfüllte, welche letztere mit der Luftpumpe in Communication stand. Die Evakuirung sollte einerseits bezwecken, die Luft so weit als thunlich zu entfernen, um ihre mögliche Einwirkung in Folge der längeren Dauer des Verfahrens abzuschwächen, andererseits sollte durch sie die Dialyse beschleunigt werden, da mit Entfernung der in der Thonzelle haftenden Luftbläschen die Berührungspunkte vermehrt und der Austausch beider Flüssigkeitsmengen erleichtert wird. Der auf diese Art gehandhabte Apparat wurde an einem dunklen Orte 10 — 12 Tage aufgestellt. Nach Ablauf dieser Zeit war die äussere Flüssigkeit tief gelb gefärbt und nach dieser Färbung war zu schliessen, dass eine grössere Portion Substanz in ihr aufgenommen sein musste. Der Inhalt der Flasche wurde daher ausgegossen und durch neuen Weingeist ersetzt, um diese Operation für gleiche Zeit fortzusetzen. Die abgegossene Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, der syrupähnliche Rückstand in Aether aufgenommen, dieser dann ebenfalls abgezogen, dieser zweite Rückstand mit wenig Wasser verflüssigt und der hartnäckig anhaftende Aether durch mässiges Erwärmen entfernt. Nach völligem Erkalten wurde

filtrirt, das Filtrat in flachen Schalen aufgefangen und neben Schwefelsäure an einem dunklen Orte der Inhalt der Lösung ausgetrocknet. Nach völligem Austrocknen blieb eine hellgelbe, leicht abspringende geruchlose Masse, die fein zerrieben ein festes weisses Pulver darstellte, mit Wasser aufquoll und sich leicht in grosser Menge mit hellgelber Farbe klar in diesem auflöste. Eine Probe auf einem Uhrglase bei 120° C. getrocknet, bis kein wahrnehmbarer Gewichtsverlust mehr eintrat, lieferte beim Verbrennen unter einem Strome von Sauerstoffgas nachstehendes Zahlenergebniss:

		I.	II.	III.
Genommene Substanz	=	0,3448 Grm.	0,3470 Grm.	0,350 Grm.
Gefunden CO_2	=	0,6560 «	0,655 «	0,660 «
C	=	0,1789 «	0,1786 «	0,180 «
%	=	51,600	51,469	51,430.
Gefunden H_2O	=	0,1174 Grm.	0,1164 Grm.	0,1160 Grm.
H	=	0.0134 «	0,0129 «	0,013 «
%	=	3,782	3,726	3,715.

Mittel:

C = 51,499 %

H = 3,748 %

Die nach weiteren 8 Tagen dialysirte zweite Portion der Lösung, auf dieselbe Art gewonnen, lieferte nachstehende Resultate:

		I.	II.	III.
Genommene Substanz	=	0,268 Grm.	0,331 Grm.	0,3174 Grm.
Gefunden CO_2	=	0,5064 «	0,620 «	0,6006 «
C	=	0,1381 «	0,1707 «	0,1636 «
%	=	51,530	51,571	51,606.
Gefunden H_2O	=	0,0908 Grm.	0,1088 Grm.	0,1078 Grm.
H	=	0,01009 «	0,01208 «	0,01198 «
%	=	3,765	3,652	3,774.

Mittel:

C = 51,569 %

H = 3,730 %

Die dritte Portion führte zu folgendem Zahlenergebniss:

		I.	II.	III.	IV.	V.
Gen. Subst.	=	0,3424 Grm.	0,4034 Grm.	0,299 Grm.	0,316 Grm.	0,4336 Grm.
Gef. CO_2	=	0,641 «	0,762 «	0,566 «	0,597 «	0,820 «
C	=	0,1748 «	0,2078 «	0,1543 «	0,1628 «	0,2236 «
%	=	51,506	51,512	51,605	51,519	51,568.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gef. H_2O =	0,1136 Grm.	0,1374 Grm.	0,0994 Grm.	0,1056 Grm.	0,148 Grm.
H =	0,0126 «	0,0152 «	0,0110 «	0,0117 «	0,0164 «
% =	3,686	3,787	3,692	3,712	3,791.

Mittel:

C = 51,542 %

H = 3,734 %

II. Darstellung von reiner Galläpfelgerbsäure mittelst Aethers.

120 Grm. der besten Sorte käuflichen Tannins wurden fein zerrieben mehrere Monate neben Schwefelsäure zum völligen Austrocknen gestellt, da alles Tannin des Handels noch erhebliche Mengen von gebundenem Wasser enthält. Darauf wurde der ganze Antheil in eine gut ausgetrocknete Flasche gefüllt, mit einer grösseren Menge von wasserfreiem Aether übergossen und bei verschlossener Flasche öfters gut durchgeschüttelt. Das Tannin zerfliesst nicht, wenn es selber, sowie der Aether, völlig wasserfrei ist, sondern bleibt als trockenes Pulver zurück, wenn der Aether in geringerer Menge vorhanden, als wie zur völligen Verflüssigung nothwendig, überhaupt ist die Löslichkeit der wasserfreien Galläpfelgerbsäure in wasserfreiem Aether durchaus nicht unbeträchtlich. Die Flasche blieb mehrere Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen, wo dann der Aether tief gelb gefärbt war. Mittelst eines Hebers, in Art einer Spritzflasche, liess sich der Aether fast vollständig abziehen und konnte so durch neue Mengen desselben wasserfreien Lösungsmittels ersetzt werden, welche Operation sich etwa fünfmal wiederholte. Die abgezogenen klaren Aetherportionen wurden nach und nach mit 50 bis 60 CC. Wasser im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, wodurch sich nach der Klärung drei Schichten bildeten, nämlich eine lichtgelbe ätherische aufschwimmende, eine mittlere kaum gefärbte wässrige und nach unten eine gelbgefärbte syrupartige. Letztere wurde durch den Hahn des Scheidetrichters auf flache Glasschalen abgegossen und neben Schwefelsäure zum Erstarren gebracht. Nach längerem Austrocknen zeigte diese Probe ganz dieselbe Farbe und Beschaffenheit wie die durch die Dialyse dargestellten Antheile. Es ist die nach vorstehender Weise gewonnene Galläpfelgerbsäure schon von Strecker für rein angenommen und zu seinen Analysen benutzt worden. Die Resultate der Analyse der bis 120° C. getrockneten Substanz, wie ich sie erhalten, sind nachfolgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gen. Subst. =	0,402 Grm.	0,319 Grm.	0,332 Grm.	0,375 Grm.	0,287 Grm.	0,382 Grm.
Gef. CO_2 =	0,763 «	0,603 «	0,628 «	0,709 «	0,542 «	0,722 «
C =	0,208 «	0,1644 «	0,1712 «	0,1934 «	0,1478 «	0,197 «
% =	51,766	51,536	51,539	51,573	51,500	51,570.
Gef. H_2O =	0,1324 Grm.	0,104 Grm.	0,111 Grm.	0,124 Grm.	0,196 Grm.	0,124 Grm.
H =	0,0147 «	0,0116 «	0,0124 «	0,0137 «	0,0107 «	0,0138 «
% =	3,657	3,636	3,735	3,672	3,728	3,613.

Mittel:

C = 51,580 %

H = 3,674 %

Von dem in Aether löslichen Theile der drei genannten Schichten wurde der abgezogene Aether abdestillirt, der Rückstand von Syrupconsistenz in wenig Wasser aufgenommen und diese Auflösung zur Entfernung der Gallussäure mehrere Male mit Aether geschüttelt. Der wässrige Theil blieb zum Austrocknen neben Schwefelsäure stehen und lieferte dann bei der Verbrennung nachstehende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Genommene Subst. =	0,460 Grm.	0,341 Grm.	0,452 Grm.	0,3036 Grm.
Gefunden CO_2 =	0,8704 «	0,645 «	0,858 «	0,573 «
C =	0,2374 «	0,176 «	0,234 «	0,1563 «
% =	51,609	51,613	51,769	51,482.
Gefunden H_2O =	0,151 Grm.	0,115 Grm.	0,152 Grm.	0,102 Grm.
H =	0,0118 «	0,0128 «	0,017 «	0,01138 «
% =	3,652	3,754	3,761	3,731.

Mittel:

C = 51,618 %

H = 3,726 %

Der in der Flasche noch befindliche Rest des Tannins, von welchem die vorstehenden Proben abgezogen waren, wurde noch einige Male mit Aether behandelt, allein diese Lösungen wurden nicht mit Wasser geschüttelt, da sie als befreit von Gallussäure angesehen werden konnten, sondern der Aether von ihnen abdestillirt, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung wiederum neben Schwefelsäure ausgetrocknet. Proben von diesem Rückstande, der in seinem Ansehen ganz jenen der ersten Extraction glich, gaben, bei 120° C. getrocknet, folgende Resultate:

		I.	II.	III.	IV.
Genommene Subst.	=	0,3466 Grm.	0,3724 Grm.	0,5106 Grm.	0,333 Grm.
Gefunden CO_2	=	0,656 „	0,7054 „	0,969 „	0,630 „
C	=	0,179 „	0,1924 „	0,2643 „	0,172 „
%	=	51,644	51,665	51,762	51,651.
Gefunden H_2O	=	0,114 Grm.	0,121 Grm.	0,170 Grm.	0,109 Grm.
H	=	0,0127 „	0,0134 „	0,019 „	0,0121 „
%	=	3,663	3,609	3,721	3,634.

Mittel:

C = 51,680 %
H = 3,657 %

Der in der Flasche immer noch befindliche kleine Rest von Tannin zeigte sich bei fortgesetzter Behandlung immer schwerlöslicher. Aus diesem Grunde wurde der anhängende Aether abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, welches sich dadurch bräunlich färbte, filtrirt und das Filtrat neben Schwefelsäure ausgetrocknet. Die ausgetrocknete amorphe Masse war weit dunkler an Farbe als alle anderen Proben, verhielt sich jedoch in allen Reactionen der Galläpfelgerbsäure gleich. Beim Verbrennen von 0,452 Grm. Substanz blieben 0,0096 Grm. Asche zurück = 2,12 %. Mit Abzug dieser von der ursprünglichen Substanz wurde nach dem Trocknen bei 120° C. gefunden:

CO_2 = 0,837 Grm.
C = 0,2283 „
% = 51,640.
H_2O = 0,145 Grm.
H = 0,016 „
% = 3,610.

III. Darstellung der reinen Galläpfelgerbsäure mittelst Kochsalzes und Essigäthers.

Da bei den fortgesetzten Prüfungen der reineren Sorten Tannin des Handels (Schwertannin) sich nach den Analysen ergeben hatte, dass die Galläpfelgerbsäure in diesen schon sehr rein vorkommt und die wesentliche Verunreinigung nur einige Procente Gallussäure sind, so wurde zur vollständigen Entfernung dieser letzteren nachstehendes Verfahren eingeschlagen. 120 Grm. Tannin wurden in 1 Liter einer Kochsalzlösung, bereitet aus 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 1 Vol. Wasser, in

einem Kolben in der Kälte durch öfteres Schütteln aufgelöst und die Flasche gut verschlossen mehrere Tage an einem dunklen Orte der Ruhe überlassen. Die ganze Tanninmenge hatte sich nach dieser Zeit mit tiefgelber Farbe verflüssigt und nur ein kleiner halbflüssiger Rückstand bedeckte den Boden des Kolbens. Nennen wir denselben für die spätere Untersuchung A. Die klare gelbe Auflösung wurde darauf durch feinen Flanell gegossen und der Rückstand mit Lösung von gleicher Concentration öfters abgewaschen (1 Vol. auf 1 Vol.). Darauf trug man in das Filtrat so lange festes reines Kochsalz, bis die Lösung damit gesättigt war und noch ein kleiner Theil davon unaufgelöst blieb. Die Flasche wurde gut verschlossen mehrere Tage an einem vor Licht geschützten Orte zur Klärung aufbewahrt. Unterdessen hatte sich die Lösung geklärt und fast alle Galläpfelgerbsäure in Form einer klebenden amorphen hellgelben Masse ausgeschieden. Aus der abfiltrirten gesättigten Kochsalzauflösung konnte durch Schütteln mittelst Essigäthers nach dessen Abzug und Destillation nur wenig Galläpfelgerbsäure, hingegen ein nicht unerheblicher Antheil krystallisirender Gallussäure dargestellt werden, denn diese letztere Säure bleibt vorzugsweise in der Kochsalzlösung zurück und theilt die Eigenschaft mit jener ebenfalls durch Essigäther leicht aufgenommen zu werden. Die mittelst festen Kochsalzes erfolgte Ausscheidung wurde mit 800 CC. kaltem Wasser verflüssigt und darauf nochmals durch Eintragen von festem Kochsalz niedergeschlagen, um durch diese doppelte Fällung Sicherheit zu gewinnen, dass alle Gallussäure von der Galläpfelgerbsäure getrennt war. Dann erst konnte der amorphe Rückstand in verdünnterer Kochsalzlösung (1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung auf 2 Vol. Wasser) aufgenommen, filtrirt und dieser Lösung durch Schütteln mit Essigäther aller Gerbstoff entzogen werden. Der Essigäther wurde nach der völligen Klärung mittelst des Hebers abgezogen und abdestillirt, der gebliebene Rückstand in wenig Wasser gelöst und der letzte Antheil des fester haftenden Essigäthers in mässiger Wärme entfernt, worauf die gelbliche Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt, auf flachen Glasschalen gesammelt und neben Schwefelsäure zum völligen Austrocknen gebracht wurde. Es blieb auch hier nach der Verdunstung eine hellgelbe amorphe durchsichtige und leicht abspringende Masse, die zerrieben ein fast weisses Pulver lieferte und bei 120° C. getrocknet bei der Verbrennung nachstehende Zahlen ergab:

		I.	II.	III.
Genommene Substanz	=	0,7438 Grm.	0,392 Grm.	0,475 Grm.
Gefunden CO_2	=	1,411 «	0,742 «	0,896 «
C	=	0,3848 «	0,2024 «	0,2443 «
%	=	51,734	51,633	51,434.
Gefunden H_2O	=	0,242 Grm.	0,128 Grm.	0,159 Grm.
H	=	0,027 «	0,0142 «	0,0177 «
%	=	3,630	3,627	3,727.

Mittel:

C = 51,600 %

H = 3,661 %

Alle die hier erlangten Zahlen über die procentische Zusammensetzung der Galläpfelgerbsäure stimmen überein mit den älteren von Berzelius und Mulder dargelegten und geben der Vermuthung Raum, dass genannte Forscher auch eine reine Galläpfelgerbsäure bei ihren Analysen unter Händen hatten, wenigstens kann man bei Betrachtung der sich nähernden Werthe nicht noch zur Annahme von gegenwärtigen Verunreinigungen hinneigen, da doch alle diese Proben nach einer abweichenden Verfahrungsweise dargestellt wurden. Wollte man daher der Galläpfelgerbsäure nach allen den durch die Analyse gewonnenen Zahlen eine empirische Formel beilegen, welche sich der procentischen Zusammensetzung im Mittel am befriedigendsten anschliesst, so hätte dieses durch den Ausdruck $C_{14}H_{12}O_9$ zu geschehen, wie nachstehende Rechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gallussäure:
C_{14}	= 168	51,852	C_{14}
H_{12}	= 12	3,704	H_{12}
O_9	= 144	44,444	O_{10}
	324	100,000.	

Diese Formel würde jedoch eine ganz andere Auffassung als die heutige von der Bildung von Gallussäure aus Galläpfelgerbsäure fordern und den ganzen Process, der Gallussäurebildung gemäss, wie vorstehend ersichtlich als eine Oxydationserscheinung darstellen. Wenn auch auf der einen Seite die Erfahrung, dass die reichste Ausbeute von Gallussäure aus der Galläpfelgerbsäure sich beim Schimmeln der wässrigen Lösungen der letzteren bildet, und die Versuche von Pelouze dieser Ansicht nicht gerade im Wege stehen, so sprechen doch andererseits die Mittheilungen von Rochleder und Kawalier, sowie meine eignen früher angestellten Versuche dagegen, insofern die Bildung von Gallussäure aus Galläpfel-

gerbsäure, bei Luftabschluss nämlich, in einer Atmosphäre von Kohlensäure bei Gegenwart verdünnter Mineralsäuren erfolgt, ja selbst wenn man die Kohlensäure, um sie von jedem Antheil Sauerstoff der adhärirenden Luft zu befreien, durch ein Röhrensystem von mit Salzsäure angefeuchteten Kupferdrehspänen geleitet hat. Es war deshalb zur Aufhellung dieses Punktes ein weiterer Versuch in anderer Richtung unerlässlich, um den Kreis der Vermuthungen über fraglichen Vorgang immer enger zu ziehen. Zu diesem Zwecke wurden 6 starkwandige ausgezogene Glasröhren einzeln mit einigen Grammen einer mit Kochsalz und Essigäther dargestellten Galläpfelgerbsäure beschickt und diese mit schwefelsäurehaltigem Wasser ($1-1\frac{1}{2}$ Proc. Schwefelsäure haltend) bis auf das kleinste Luftvolumen angefüllt. Der flüssige Inhalt der Röhren wurde zur Entfernung oder doch Verdünnung der Luft bis nahe zum Sieden erwärmt und darauf die Röhren vor der Lampe schnell zugeschmolzen. Nach dieser Operation konnten dieselben in ein Bad, gefüllt mit gesättigter Kochsalzlösung, versenkt und mehrere Tage hindurch bei einer Temperatur von 108—110° C. erhitzt werden. Nach Unterbrechung des Versuches hatte der Inhalt aller Röhren eine dunklere Farbe angenommen, zeigte sich jedoch in der Wärme vollständig durchsichtig und ohne Ausscheidung bemerkbarer Mengen von Ellagsäure. Nach dem Erkalten oder nach kurzem Liegen setzten sich jedoch in reicher Menge derbe gefärbte krystallinische Krusten ab, welche nach dem Abdampfen mit Wasser und Reinigen mittelst Thierkohle nach der Umkrystallisation nachstehende der Gallussäure gleiche Zusammensetzung ergaben:

		Gallussäure berechnet:
C =	49,475 Proc.	= 49,41
H =	3,569 „	= 3,53.

Durch vorstehende 6 Versuche mit gleichem Resultate scheint mir ausser Zweifel gestellt, dass die Bildung von Gallussäure aus Galläpfelgerbsäure nicht durch Aufnahme von Sauerstoff erfolgt.

Nicht unwichtig ist ferner die durch viele Versuche ermittelte Thatsache, dass die Ueberführung von Galläpfelgerbsäure in Gallussäure in wässriger Auflösung bei Luftabschluss auch ohne die Gegenwart von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und dergl. erfolgt, lediglich unter Mithülfe erhöhter Temperaturen. Wiederum wurden 6 Röhren ganz in obiger Art beschickt, jedoch mit reinem Wasser gefüllt und zugeschmolzen mehrere Tage im Kochsalzbade erhitzt. Der Inhalt aller zeigte sich nach 6 Tagen bei unterbrochener Operation merklich dunkler gefärbt, jedoch

in der Wärme ebenfalls ohne Niederschlag. Beim Erkalten, sicherer nach längerem Liegen, scheiden sich aus der Auflösung derbe gefärbte Krusten von krystallisirter Gallussäure ganz in derselben Art, wie bei jenen 6 Röhren, wo verdünnte Säure gegenwärtig war, aus. Eine vollständige Ueberführung des ganzen Inhaltes in Gallussäure scheint bei angegebener Temperatur schwierig zu sein, denn selbst bei 8—10 tägigem Erhitzen gibt die von den Krystallen abfiltrirte braune Flüssigkeit Reactionen mit Leimlösung und Alkaloiden und mit festem Kochsalz eine amorphe Ausscheidung dunkel gefärbter Galläpfelgerbsäure. Diese stete Gegenwart der letzteren scheint die Ursache zu sein, weshalb die Krystallbildung viel langsamer hier erfolgt, als diese Erscheinung in einer Auflösung von reiner Gallussäure sonst eintritt. Es kann ferner nicht in Abrede gestellt werden, dass bei Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren unter diesen Umständen die Bildung von Gallussäure schneller erfolgt, als bei Auflösungen in reinem Wasser, allein eine vollständige Ueberführung ist auch hier schwierig und wurde desselben Umstandes bereits schon früher Erwähnung gethan. Die hier zur Krystallisation gelangende Gallussäure besitzt, unter dem Mikroskop beobachtet, meist die nachstehende Gestalt ▯ und wurde von dieser, ich weiss nicht ob mit vollem Rechte, öfters eine grössere Löslichkeit in kaltem Wasser gefunden, als bei der Form der sechsseitigen Säule.

Nach den durch vorstehende Versuche erlangten Erfahrungen erscheint die Ansicht Streckers über die glycosidische Natur der Galläpfelgerbsäure, welcher schon Knop entgegentrat, wenig wahrscheinlich, allein noch mehr unhaltbar ist nach den angeführten Analysen die Anschauung Wetherill's von der Isomerie der Galläpfelgerbsäure und der Gallussäure, und in gleicher Weise findet die Meinung Pelouze's so wie die früher von mir ausgesprochene ihre Widerlegung. Weit mehr Boden gewinnt nach den Untersuchungen die ältere Formel von Mulder $= C_{28} H_{10} O_{18}$ unter Erinnerung, wenn ich nicht irre, seines Ausspruches, dass die selbst bei 120° C. getrocknete Galläpfelgerbsäure vielleicht noch hartnäckig hygroskopisches Wasser zurückhalten könne. Nach letzterer Anschauung müsste die procentische Zusammensetzung der Gallusgerbsäure wie folgt gefunden werden:

		In 100 Theilen:
C_{28}	= 168	= 52,174
H_{10}	= 10	= 3,106
O_{18}	= 144	= 44,720.
	322	100,000.

gerbsäure, bei Luftabschluss nämlich, in einer Atmosphäre von Kohlensäure bei Gegenwart verdünnter Mineralsäuren erfolgt, ja selbst wenn man die Kohlensäure, um sie von jedem Antheil Sauerstoff der adhärirenden Luft zu befreien, durch ein Röhrensystem von mit Salzsäure angefeuchteten Kupferdrehspänen geleitet hat. Es war deshalb zur Aufhellung dieses Punktes ein weiterer Versuch in anderer Richtung unerlässlich, um den Kreis der Vermuthungen über fraglichen Vorgang immer enger zu ziehen. Zu diesem Zwecke wurden 6 starkwandige ausgezogene Glasröhren einzeln mit einigen Grammen einer mit Kochsalz und Essigäther dargestellten Galläpfelgerbsäure beschickt und diese mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1—1 $^1/_2$ Proc. Schwefelsäure haltend) bis auf das kleinste Luftvolumen angefüllt. Der flüssige Inhalt der Röhren wurde zur Entfernung oder doch Verdünnung der Luft bis nahe zum Sieden erwärmt und darauf die Röhren vor der Lampe schnell zugeschmolzen. Nach dieser Operation konnten dieselben in ein Bad, gefüllt mit gesättigter Kochsalzlösung, versenkt und mehrere Tage hindurch bei einer Temperatur von 108—110° C. erhitzt werden. Nach Unterbrechung des Versuches hatte der Inhalt aller Röhren eine dunklere Farbe angenommen, zeigte sich jedoch in der Wärme vollständig durchsichtig und ohne Ausscheidung bemerkbarer Mengen von Ellagsäure. Nach dem Erkalten oder nach kurzem Liegen setzten sich jedoch in reicher Menge derbe gefärbte krystallinische Krusten ab, welche nach dem Abdampfen mit Wasser und Reinigen mittelst Thierkohle nach der Umkrystallisation nachstehende der Gallussäure gleiche Zusammensetzung ergaben:

	Gallussäure berechnet:
C = 49,475 Proc.	= 49,41
H = 3,569 „	= 3,53.

Durch vorstehende 6 Versuche mit gleichem Resultate scheint mir ausser Zweifel gestellt, dass die Bildung von Gallussäure aus Galläpfelgerbsäure nicht durch Aufnahme von Sauerstoff erfolgt.

Nicht unwichtig ist ferner die durch viele Versuche ermittelte Thatsache, dass die Ueberführung von Galläpfelgerbsäure in Gallussäure in wässriger Auflösung bei Luftabschluss auch ohne die Gegenwart von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und dergl. erfolgt, lediglich unter Mithülfe erhöhter Temperaturen. Wiederum wurden 6 Röhren ganz in obiger Art beschickt, jedoch mit reinem Wasser gefüllt und zugeschmolzen mehrere Tage im Kochsalzbade erhitzt. Der Inhalt aller zeigte sich nach 6 Tagen bei unterbrochener Operation merklich dunkler gefärbt, jedoch

in der Wärme ebenfalls ohne Niederschlag. Beim Erkalten, sicherer nach längerem Liegen, scheiden sich aus der Auflösung derbe gefärbte Krusten von krystallisirter Gallussäure ganz in derselben Art, wie bei jenen 6 Röhren, wo verdünnte Säure gegenwärtig war, aus. Eine vollständige Ueberführung des ganzen Inhaltes in Gallussäure scheint bei angegebener Temperatur schwierig zu sein, denn selbst bei 8—10 tägigem Erhitzen gibt die von den Krystallen abfiltrirte braune Flüssigkeit Reactionen mit Leimlösung und Alkaloiden und mit festem Kochsalz eine amorphe Ausscheidung dunkel gefärbter Galläpfelgerbsäure. Diese stete Gegenwart der letzteren scheint die Ursache zu sein, weshalb die Krystallbildung viel langsamer hier erfolgt, als diese Erscheinung in einer Auflösung von reiner Gallussäure sonst eintritt. Es kann ferner nicht in Abrede gestellt werden, dass bei Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren unter diesen Umständen die Bildung von Gallussäure schneller erfolgt, als bei Auflösungen in reinem Wasser, allein eine vollständige Ueberführung ist auch hier schwierig und wurde desselben Umstandes bereits schon früher Erwähnung gethan. Die hier zur Krystallisation gelangende Gallussäure besitzt, unter dem Mikroskop beobachtet, meist die nachstehende Gestalt ▯ und wurde von dieser, ich weiss nicht ob mit vollem Rechte, öfters eine grössere Löslichkeit in kaltem Wasser gefunden, als bei der Form der sechsseitigen Säule.

Nach den durch vorstehende Versuche erlangten Erfahrungen erscheint die Ansicht Streckers über die glycosidische Natur der Galläpfelgerbsäure, welcher schon Knop entgegentrat, wenig wahrscheinlich, allein noch mehr unhaltbar ist nach den angeführten Analysen die Anschauung Wetherill's von der Isomerie der Galläpfelgerbsäure und der Gallussäure, und in gleicher Weise findet die Meinung Pelouze's so wie die früher von mir ausgesprochene ihre Widerlegung. Weit mehr Boden gewinnt nach den Untersuchungen die ältere Formel von Mulder $= C_{28} H_{10} O_{18}$ unter Erinnerung, wenn ich nicht irre, seines Ausspruches, dass die selbst bei 120° C. getrocknete Galläpfelgerbsäure vielleicht noch hartnäckig hygroskopisches Wasser zurückhalten könne. Nach letzterer Anschauung müsste die procentische Zusammensetzung der Gallusgerbsäure wie folgt gefunden werden:

		In 100 Theilen:
C_{28}	= 168	= 52,174
H_{10}	= 10	= 3,106
O_{18}	= 144	= 44,720.
	322	100,000.

stoffgas entfernt, der Weingeist abdestillirt und der gebliebene amorphe braungelbe Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und wieder neben Schwefelsäure verdampft.

Die ganze Menge dieses Rückstandes betrug nach zwei Versuchen mit je 120 Grm. Tannin nicht über 1,5 Grm., derselbe ist ohne Veränderung unter Braunfärbung in wässriger Lösung kaum einzudampfen und löst sich dann nur theilweise noch selbst in kochendem Weingeist auf. Mit Bleisalzen und essigsaurem Eisen gibt er keine Reaction, wird jedoch in der weingeistigen Lösung durch Aether gefällt. und ebenso durch eine weingeistige Kalilösung, ohne dass jedoch die letztere Fällung die syrupartige Beschaffenheit zeigte, wie unter gleichen Verhältnissen der Traubenzucker. Glycerin-Kupferoxyd-Natron wird schon in der Kälte schneller in gelinder Wärme in dessen wässriger Lösung reducirt, ohne dass diese Reaction ein Beweis für die Gegenwart von Traubenzucker sein soll, denn man kann wohl fragen: welche organische Substanzen bewirken unter gleichen Umständen keine Reaction? Die Elementaranalyse ergab von der bei 100° C. getrockneten Substanz im Mittel bei nur drei Versuchen C = 40,00 H = 4,78. Für Traubenzucker vermag ich fragliche Substanz nicht anzusehen, sondern ich halte dieselbe für ein secundäres Derivat der Galläpfelgerbsäure, welches einem genauen Studium noch zu unterziehen ist und mit der von Strecker aufgestellten Formel für die Galläpfelgerbsäure nicht im Einklang steht.

Der nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure durch Ausfällen mit Bleizucker gewonnene Niederschlag wurde, nach dem Zurückstellen einer kleinen Menge, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse in der Siedehitze zersetzt, filtrirt, das Filtrat mit dem Rest des Bleisalzes aufgekocht, durch dichten Flanell gegossen, durch Schwefelwasserstoffgas das Blei entfernt und diese Lösung zur Krystallisation eingedampft, worauf sich nach mehreren Tagen ein dicker Brei von krystallisirter Gallussäure aus derselben abschied. Die Verzögerung der Krystallisation wird hier meist noch durch die Gegenwart von einem kleineren Theile unzersetzt gebliebener Galläpfelgerbsäure bewirkt, ungeachtet das anfängliche Kochen mit verdünnter Schwefelsäure so lange unterhalten wurde.

Aus diesem Grunde entstehen denn auch in der Mutterlauge sowohl mit Leimlösung wie mit den wässrigen Lösungen der Alkaloide Reactionen und man kann diesen unzersetzt gebliebenen Antheil in Substanz nachweisen, wenn man die Mutterlauge durch Eintragen von festem Kochsalz davon befreit, wodurch sich nach einigen Tagen die Lösung klärt und

ein halbflüssiger, etwas dunkler gefärbter Niederschlag zur Ausscheidung kommt, welcher nach dem Abwaschen mit concentrirter Kochsalzlösung, Aufnahme in Wasser und Schütteln mit Essigäther u. s. w. mit allen Eigenschaften der Gallusgerbsäure zu gewinnen ist.

Ich bringe im Nachfolgenden die verschiedenen Methoden zur Besprechung, deren ich mich zur Reindarstellung der Galläpfelgerbsäure bediente, oder nach welchen ich wenigstens die Erzielung eines Reinproductes hoffen durfte, und an diese gereiht zugleich die analytischen Resultate, welche von den auf diese Art gewonnenen Proben erlangt wurden.

I. Darstellung reiner Galläpfelgerbsäure mittelst Dialyse.

120 Grm. trockenes Tannin, durch Fällen der concentrirten wässrigen Lösung mittelst Aethers gewonnen, wurden in Weingeist von 90 Proc. aufgenommen und diese Flüssigkeit in eine geräumige mit Weingeist gut ausgelaugte neue Thonzelle gebracht und letztere in eine dickwandige mit Weingeist von gleicher Stärke gefüllte Flasche eingesenkt unter Beachtung, dass die äussere Flüssigkeitsschichte einige Linien höher stand, als diejenige in der Thonzelle. Nach dieser Aufstellung wurde die Flasche mit einem massiven Kautschukstopfen fest verschlossen, welcher in der Mitte durchbohrt war und dessen Durchbohrung eine dickwandige, mit einem Hahne versehene Glasröhre ausfüllte, welche letztere mit der Luftpumpe in Communication stand. Die Evakuirung sollte einerseits bezwecken, die Luft so weit als thunlich zu entfernen, um ihre mögliche Einwirkung in Folge der längeren Dauer des Verfahrens abzuschwächen, andererseits sollte durch sie die Dialyse beschleunigt werden, da mit Entfernung der in der Thonzelle haftenden Luftbläschen die Berührungspunkte vermehrt und der Austausch beider Flüssigkeitsmengen erleichtert wird. Der auf diese Art gehandhabte Apparat wurde an einem dunklen Orte 10 — 12 Tage aufgestellt. Nach Ablauf dieser Zeit war die äussere Flüssigkeit tief gelb gefärbt und nach dieser Färbung war zu schliessen, dass eine grössere Portion Substanz in ihr aufgenommen sein musste. Der Inhalt der Flasche wurde daher ausgegossen und durch neuen Weingeist ersetzt, um diese Operation für gleiche Zeit fortzusetzen. Die abgegossene Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, der syrupähnliche Rückstand in Aether aufgenommen, dieser dann ebenfalls abgezogen, dieser zweite Rückstand mit wenig Wasser verflüssigt und der hartnäckig anhaftende Aether durch mässiges Erwärmen entfernt. Nach völligem Erkalten wurde

filtrirt, das Filtrat in flachen Schalen aufgefangen und neben Schwefelsäure an einem dunklen Orte der Inhalt der Lösung ausgetrocknet. Nach völligem Austrocknen blieb eine hellgelbe, leicht abspringende geruchlose Masse, die fein zerrieben ein festes weisses Pulver darstellte, mit Wasser aufquoll und sich leicht in grosser Menge mit hellgelber Farbe klar in diesem auflöste. Eine Probe auf einem Uhrglase bei 120° C. getrocknet, bis kein wahrnehmbarer Gewichtsverlust mehr eintrat, lieferte beim Verbrennen unter einem Strome von Sauerstoffgas nachstehendes Zahlenergebniss:

		I.	II.	III.
Genommene Substanz	=	0,3448 Grm.	0,3470 Grm.	0,350 Grm.
Gefunden $C\Theta_2$	=	0,6560 «	0,655 «	0,660 «
C	=	0,1789 «	0,1786 «	0,180 «
%	=	51,600	51,469	51,430.
Gefunden $H_2\Theta$	=	0,1174 Grm.	0,1164 Grm.	0,1160 Grm.
H	=	0,0134 «	0,0129 «	0,013 «
%	=	3,782	3,726	3,715.

Mittel:

C = 51,499 %

H = 3,748 %

Die nach weiteren 8 Tagen dialysirte zweite Portion der Lösung, auf dieselbe Art gewonnen, lieferte nachstehende Resultate:

		I.	II.	III.
Genommene Substanz	=	0,268 Grm.	0,331 Grm.	0,3174 Grm.
Gefunden $C\Theta_2$	=	0,5064 «	0,620 «	0,6006 «
C	=	0,1381 «	0,1707 «	0,1636 «
%	=	51,530	51,571	51,606.
Gefunden $H_2\Theta$	=	0,0908 Grm.	0,1088 Grm.	0,1078 Grm.
H	=	0,01009 «	0,01208 «	0,01198 «
%	=	3,765	3,652	3,774.

Mittel:

C = 51,569 %

H = 3,730 %

Die dritte Portion führte zu folgendem Zahlenergebniss:

		I.	II.	III.	IV.	V.
Gen. Subst.	=	0,3424 Grm.	0,4034 Grm.	0,299 Grm.	0,316 Grm.	0,4336 Grm.
Gef. $C\Theta_2$	=	0,641 «	0,762 «	0,566 «	0,597 «	0,820 «
C	=	0,1748 «	0,2078 «	0,1543 «	0,1628 «	0,2236 «
%	=	51,506	51,512	51,605	51,519	51,568.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gef. $H_2\Theta$ =	0,1136 Grm.	0,1374 Grm.	0,0994 Grm.	0,1056 Grm.	0,148 Grm.
H =	0,0126 „	0,0152 „	0,0110 „	0,0117 „	0,0164 „
% =	3,686	3,787	3,692	3,712	3,791.

Mittel:

C = 51,542 %
H = 3,734 %

II. Darstellung von reiner Galläpfelgerbsäure mittelst Aethers.

120 Grm. der besten Sorte käuflichen Tannins wurden fein zerrieben mehrere Monate neben Schwefelsäure zum völligen Austrocknen gestellt, da alles Tannin des Handels noch erhebliche Mengen von gebundenem Wasser enthält. Darauf wurde der ganze Antheil in eine gut ausgetrocknete Flasche gefüllt, mit einer grösseren Menge von wasserfreiem Aether übergossen und bei verschlossener Flasche öfters gut durchgeschüttelt. Das Tannin zerfliesst nicht, wenn es selber, sowie der Aether, völlig wasserfrei ist, sondern bleibt als trockenes Pulver zurück, wenn der Aether in geringerer Menge vorhanden, als wie zur völligen Verflüssigung nothwendig, überhaupt ist die Löslichkeit der wasserfreien Galläpfelgerbsäure in wasserfreiem Aether durchaus nicht unbeträchtlich. Die Flasche blieb mehrere Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen, wo dann der Aether tief gelb gefärbt war. Mittelst eines Hebers, in Art einer Spritzflasche, liess sich der Aether fast vollständig abziehen und konnte so durch neue Mengen desselben wasserfreien Lösungsmittels ersetzt werden, welche Operation sich etwa fünfmal wiederholte. Die abgezogenen klaren Aetherportionen wurden nach und nach mit 50 bis 60 CC. Wasser im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, wodurch sich nach der Klärung drei Schichten bildeten, nämlich eine lichtgelbe ätherische aufschwimmende, eine mittlere kaum gefärbte wässrige und nach unten eine gelbgefärbte syrupartige. Letztere wurde durch den Hahn des Scheidetrichters auf flache Glasschalen abgegossen und neben Schwefelsäure zum Erstarren gebracht. Nach längerem Austrocknen zeigte diese Probe ganz dieselbe Farbe und Beschaffenheit wie die durch die Dialyse dargestellten Antheile. Es ist die nach vorstehender Weise gewonnene Galläpfelgerbsäure schon von Strecker für rein angenommen und zu seinen Analysen benutzt worden. Die Resultate der Analyse der bis 120° C. getrockneten Substanz, wie ich sie erhalten, sind nachfolgende:

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gen. Subst.	=	0,402 Grm.	0,319 Grm.	0,332 Grm.	0,375 Grm.	0,287 Grm.	0,382 Grm.
Gef. $\text{€}\Theta_2$	=	0,763 «	0,603 «	0,628 «	0,709 «	0,542 «	0,722 «
C	=	0,208 «	0,1644 «	0,1712 «	0,1934 «	0,1478 «	0,197 «
%	=	51,766	51,536	51,539	51,573	51,500	51,570.
Gef. $H_2\Theta$	=	0,1324 Grm.	0,104 Grm.	0,111 Grm.	0,124 Grm.	0,196 Grm.	0,124 Grm.
H	=	0,0147 «	0,0116 «	0,0124 «	0,0137 «	0,0107 «	0,0138 «
%	=	3,657	3,636	3,735	3,672	3,728	3,613.

Mittel:

C = 51,580 %

H = 3,674 %

Von dem in Aether löslichen Theile der drei genannten Schichten wurde der abgezogene Aether abdestillirt, der Rückstand von Syrupconsistenz in wenig Wasser aufgenommen und diese Auflösung zur Entfernung der Gallussäure mehrere Male mit Aether geschüttelt. Der wässrige Theil blieb zum Austrocknen neben Schwefelsäure stehen und lieferte dann bei der Verbrennung nachstehende Resultate:

		I.	II.	III.	IV.
Genommene Subst.	=	0,460 Grm.	0,341 Grm.	0,452 Grm.	0,3036 Grm.
Gefunden $\text{€}\Theta_2$	=	0,8704 «	0,645 «	0,858 «	0,573 «
C	=	0,2374 «	0,176 «	0,234 «	0,1563 «
%	=	51,609	51,613	51,769	51,482.
Gefunden $H_2\Theta$	=	0,151 Grm.	0,115 Grm.	0,152 Grm.	0,102 Grm.
H	=	0,0118 «	0,0128 «	0,017 «	0,01138 «
%	=	3,652	3,754	3,761	3,731.

Mittel:

C = 51,618 %

H = 3,726 %

Der in der Flasche noch befindliche Rest des Tannins, von welchem die vorstehenden Proben abgezogen waren, wurde noch einige Male mit Aether behandelt, allein diese Lösungen wurden nicht mit Wasser geschüttelt, da sie als befreit von Gallussäure angesehen werden konnten, sondern der Aether von ihnen abdestillirt, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung wiederum neben Schwefelsäure ausgetrocknet. Proben von diesem Rückstande, der in seinem Ansehen ganz jenen der ersten Extraction glich, gaben, bei 120° C. getrocknet, folgende Resultate:

		I.	II.	III.	IV.
Genommene Subst.	=	0,3466 Grm.	0,3724 Grm.	0,5106 Grm.	0,333 Grm.
Gefunden CO_2	=	0,656 «	0,7054 «	0,969 «	0,630 «
C	=	0,179 «	0,1924 «	0,2643 «	0,172 «
%	=	51,644	51,665	51,762	51,651.
Gefunden H_2O	=	0,114 Grm.	0,121 Grm.	0,170 Grm.	0,109 Grm.
H	=	0,0127 «	0,0134 «	0,019 „	0,0121 «
%	=	3,663	3,609	3,721	3,634.

Mittel:

C = 51,680 %

H = 3,657 %

Der in der Flasche immer noch befindliche kleine Rest von Tannin zeigte sich bei fortgesetzter Behandlung immer schwerlöslicher. Aus diesem Grunde wurde der anhängende Aether abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, welches sich dadurch bräunlich färbte, filtrirt und das Filtrat neben Schwefelsäure ausgetrocknet. Die ausgetrocknete amorphe Masse war weit dunkler an Farbe als alle anderen Proben, verhielt sich jedoch in allen Reactionen der Galläpfelgerbsäure gleich. Beim Verbrennen von 0,452 Grm. Substanz blieben 0,0096 Grm. Asche zurück = 2,12 %. Mit Abzug dieser von der ursprünglichen Substanz wurde nach dem Trocknen bei 120° C. gefunden:

CO_2 = 0,837 Grm.

C = 0,2283 «

% = 51,640.

H_2O = 0,145 Grm.

H = 0,016 «

% = 3,610.

III. Darstellung der reinen Galläpfelgerbsäure mittelst Kochsalzes und Essigäthers.

Da bei den fortgesetzten Prüfungen der reineren Sorten Tannin des Handels (Schwertannin) sich nach den Analysen ergeben hatte, dass die Galläpfelgerbsäure in diesen schon sehr rein vorkommt und die wesentliche Verunreinigung nur einige Procente Gallussäure sind, so wurde zur vollständigen Entfernung dieser letzteren nachstehendes Verfahren eingeschlagen. 120 Grm. Tannin wurden in 1 Liter einer Kochsalzlösung, bereitet aus 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 1 Vol. Wasser, in

einem Kolben in der Kälte durch öfteres Schütteln aufgelöst und die Flasche gut verschlossen mehrere Tage an einem dunklen Orte der Ruhe überlassen. Die ganze Tanninmenge hatte sich nach dieser Zeit mit tiefgelber Farbe verflüssigt und nur ein kleiner halbflüssiger Rückstand bedeckte den Boden des Kolbens. Nennen wir denselben für die spätere Untersuchung A. Die klare gelbe Auflösung wurde darauf durch feinen Flanell gegossen und der Rückstand mit Lösung von gleicher Concentration öfters abgewaschen (1 Vol. auf 1 Vol.). Darauf trug man in das Filtrat so lange festes reines Kochsalz, bis die Lösung damit gesättigt war und noch ein kleiner Theil davon unaufgelöst blieb. Die Flasche wurde gut verschlossen mehrere Tage an einem vor Licht geschützten Orte zur Klärung aufbewahrt. Unterdessen hatte sich die Lösung geklärt und fast alle Galläpfelgerbsäure in Form einer klebenden amorphen hellgelben Masse ausgeschieden. Aus der abfiltrirten gesättigten Kochsalzauflösung konnte durch Schütteln mittelst Essigäthers nach dessen Abzug und Destillation nur wenig Galläpfelgerbsäure, hingegen ein nicht unerheblicher Antheil krystallisirender Gallussäure dargestellt werden, denn diese letztere Säure bleibt vorzugsweise in der Kochsalzlösung zurück und theilt die Eigenschaft mit jener ebenfalls durch Essigäther leicht aufgenommen zu werden. Die mittelst festen Kochsalzes erfolgte Ausscheidung wurde mit 800 CC. kaltem Wasser verflüssigt und darauf nochmals durch Eintragen von festem Kochsalz niedergeschlagen, um durch diese doppelte Fällung Sicherheit zu gewinnen, dass alle Gallussäure von der Galläpfelgerbsäure getrennt war. Dann erst konnte der amorphe Rückstand in verdünnterer Kochsalzlösung (1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung auf 2 Vol. Wasser) aufgenommen, filtrirt und dieser Lösung durch Schütteln mit Essigäther aller Gerbstoff entzogen werden. Der Essigäther wurde nach der völligen Klärung mittelst des Hebers abgezogen und abdestillirt, der gebliebene Rückstand in wenig Wasser gelöst und der letzte Antheil des fester haftenden Essigäthers in mässiger Wärme entfernt, worauf die gelbliche Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt, auf flachen Glasschalen gesammelt und neben Schwefelsäure zum völligen Austrocknen gebracht wurde. Es blieb auch hier nach der Verdunstung eine hellgelbe amorphe durchsichtige und leicht abspringende Masse, die zerrieben ein fast weisses Pulver lieferte und bei 120° C. getrocknet bei der Verbrennung nachstehende Zahlen ergab:

		I.	II.	III.
Genommene Substanz	=	0,7438 Grm.	0,392 Grm.	0,475 Grm.
Gefunden $ЄΘ_2$	=	1,411 «	0,742 «	0,896 «
C	=	0,3848 «	0,2024 «	0,2443 «
%	=	51,734	51,633	51,434.
Gefunden $H_2Θ$	=	0,242 Grm.	0,128 Grm.	0,159 Grm.
H	=	0,027 «	0,0142 «	0,0177 «
%	=	3,630	3,627	3,727.

Mittel:

C = 51,600 %

H = 3,661 %

Alle die hier erlangten Zahlen über die procentische Zusammensetzung der Galläpfelgerbsäure stimmen überein mit den älteren von Berzelius und Mulder dargelegten und geben der Vermuthung Raum, dass genannte Forscher auch eine reine Galläpfelgerbsäure bei ihren Analysen unter Händen hatten, wenigstens kann man bei Betrachtung der sich nähernden Werthe nicht noch zur Annahme von gegenwärtigen Verunreinigungen hinneigen, da doch alle diese Proben nach einer abweichenden Verfahrungsweise dargestellt wurden. Wollte man daher der Galläpfelgerbsäure nach allen den durch die Analyse gewonnenen Zahlen eine empirische Formel beilegen, welche sich der procentischen Zusammensetzung im Mittel am befriedigendsten anschliesst, so hätte dieses durch den Ausdruck $Є_{14}H_{12}Θ_9$ zu geschehen, wie nachstehende Rechnung ergibt:

		In 100 Theilen:	Gallussäure:
$Є_{14}$	= 168	51,852	$Є_{14}$
H_{12}	= 12	3,704	H_{12}
$Θ_9$	= 144	44,444	$Θ_{10}$
	324	100,000.	

Diese Formel würde jedoch eine ganz andere Auffassung als die heutige von der Bildung von Gallussäure aus Galläpfelgerbsäure fordern und den ganzen Process, der Gallussäurebildung gemäss, wie vorstehend ersichtlich als eine Oxydationserscheinung darstellen. Wenn auch auf der einen Seite die Erfahrung, dass die reichste Ausbeute von Gallussäure aus der Galläpfelgerbsäure sich beim Schimmeln der wässrigen Lösungen der letzteren bildet, und die Versuche von Pelouze dieser Ansicht nicht gerade im Wege stehen, so sprechen doch andererseits die Mittheilungen von Rochleder und Kawalier, sowie meine eignen früher angestellten Versuche dagegen, insofern die Bildung von Gallussäure aus Galläpfel-

gerbsäure, bei Luftabschluss nämlich, in einer Atmosphäre von Kohlensäure bei Gegenwart verdünnter Mineralsäuren erfolgt, ja selbst wenn man die Kohlensäure, um sie von jedem Antheil Sauerstoff der adhärirenden Luft zu befreien, durch ein Röhrensystem von mit Salzsäure angefeuchteten Kupferdrehspänen geleitet hat. Es war deshalb zur Aufhellung dieses Punktes ein weiterer Versuch in anderer Richtung unerlässlich, um den Kreis der Vermuthungen über fraglichen Vorgang immer enger zu ziehen. Zu diesem Zwecke wurden 6 starkwandige ausgezogene Glasröhren einzeln mit einigen Grammen einer mit Kochsalz und Essigäther dargestellten Galläpfelgerbsäure beschickt und diese mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1—1 $^1/_2$ Proc. Schwefelsäure haltend) bis auf das kleinste Luftvolumen angefüllt. Der flüssige Inhalt der Röhren wurde zur Entfernung oder doch Verdünnung der Luft bis nahe zum Sieden erwärmt und darauf die Röhren vor der Lampe schnell zugeschmolzen. Nach dieser Operation konnten dieselben in ein Bad, gefüllt mit gesättigter Kochsalzlösung, versenkt und mehrere Tage hindurch bei einer Temperatur von 108—110^0 C. erhitzt werden. Nach Unterbrechung des Versuches hatte der Inhalt aller Röhren eine dunklere Farbe angenommen, zeigte sich jedoch in der Wärme vollständig durchsichtig und ohne Ausscheidung bemerkbarer Mengen von Ellagsäure. Nach dem Erkalten oder nach kurzem Liegen setzten sich jedoch in reicher Menge derbe gefärbte krystallinische Krusten ab, welche nach dem Abdampfen mit Wasser und Reinigen mittelst Thierkohle nach der Umkrystallisation nachstehende der Gallussäure gleiche Zusammensetzung ergaben:

		Gallussäure berechnet:
C =	49,475 Proc.	= 49,41
H =	3,569 „	= 3,53.

Durch vorstehende 6 Versuche mit gleichem Resultate scheint mir ausser Zweifel gestellt, dass die Bildung von Gallussäure aus Galläpfelgerbsäure nicht durch Aufnahme von Sauerstoff erfolgt.

Nicht unwichtig ist ferner die durch viele Versuche ermittelte Thatsache, dass die Ueberführung von Galläpfelgerbsäure in Gallussäure in wässriger Auflösung bei Luftabschluss auch *ohne* die Gegenwart von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und dergl. erfolgt, lediglich unter Mithülfe erhöhter *Temperaturen*. Wiederum wurden 6 Röhren ganz in obiger Art beschickt, jedoch mit reinem Wasser gefüllt und zugeschmolzen mehrere Tage im Kochsalzbade erhitzt. Der Inhalt aller zeigte sich nach 6 Tagen bei unterbrochener Operation merklich dunkler gefärbt, jedoch

in der Wärme ebenfalls ohne Niederschlag. Beim Erkalten, sicherer nach längerem Liegen, scheiden sich aus der Auflösung derbe gefärbte Krusten von krystallisirter Gallussäure ganz in derselben Art, wie bei jenen 6 Röhren, wo verdünnte Säure gegenwärtig war, aus. Eine vollständige Ueberführung des ganzen Inhaltes in Gallussäure scheint bei angegebener Temperatur schwierig zu sein, denn selbst bei 8—10 tägigem Erhitzen gibt die von den Krystallen abfiltrirte braune Flüssigkeit Reactionen mit Leimlösung und Alkaloiden und mit festem Kochsalz eine amorphe Ausscheidung dunkel gefärbter Galläpfelgerbsäure. Diese stete Gegenwart der letzteren scheint die Ursache zu sein, weshalb die Krystallbildung viel langsamer hier erfolgt, als diese Erscheinung in einer Auflösung von reiner Gallussäure sonst eintritt. Es kann ferner nicht in Abrede gestellt werden, dass bei Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren unter diesen Umständen die Bildung von Gallussäure schneller erfolgt, als bei Auflösungen in reinem Wasser, allein eine vollständige Ueberführung ist auch hier schwierig und wurde desselben Umstandes bereits schon früher Erwähnung gethan. Die hier zur Krystallisation gelangende Gallussäure besitzt, unter dem Mikroskop beobachtet, meist die nachstehende Gestalt ▯ und wurde von dieser, ich weiss nicht ob mit vollem Rechte, öfters eine grössere Löslichkeit in kaltem Wasser gefunden, als bei der Form der sechsseitigen Säule.

Nach den durch vorstehende Versuche erlangten Erfahrungen erscheint die Ansicht Streckers über die glycosidische Natur der Galläpfelgerbsäure, welcher schon Knop entgegentrat, wenig wahrscheinlich, allein noch mehr unhaltbar ist nach den angeführten Analysen die Anschauung Wetherill's von der Isomerie der Galläpfelgerbsäure und der Gallussäure, und in gleicher Weise findet die Meinung Pelouze's so wie die früher von mir ausgesprochene ihre Widerlegung. Weit mehr Boden gewinnt nach den Untersuchungen die ältere Formel von Mulder $= C_{28} H_{10} O_{18}$ unter Erinnerung, wenn ich nicht irre, seines Ausspruches, dass die selbst bei 120° C. getrocknete Galläpfelgerbsäure vielleicht noch hartnäckig hygroskopisches Wasser zurückhalten könne. Nach letzterer Anschauung müsste die procentische Zusammensetzung der Gallusgerbsäure wie folgt gefunden werden:

		In 100 Theilen:
C_{28}	= 168	= 52,174
H_{10}	= 10	= 3,106
O_{18}	= 144	= 44,720.
	322	100,000.

Es war deshalb festzustellen, ob die bei 120° C. getrocknete reine Galläpfelgerbsäure aufsteigend zu höheren Temperaturen, ohne Zersetzung zu erleiden, einen constanten Gewichtsverlust zu erkennen gibt, ferner, ob derselbe aus Wasser besteht, und weiter, ob die bei höheren Temperaturgraden getrockneten Proben eine andere der obigen Formel sich nähernde Zusammensetzung zu erkennen geben und bei welchen Thermometergraden dieser Erfolg sicher zu erzielen ist. In der That konnte festgestellt werden, dass, wenn man bei 120° C. getrocknete Galläpfelgerbsäure bis zu der Temperatur von 140 — 145° C. erhitzt, ein Gewichtsverlust nach fünf Versuchen im Mittel von 0,8 Proc. eintritt, ohne dass die Proben eine Zersetzung erleiden und die Gewichtsabnahme auf eine andere Rechnung zu setzen ist, als wie auf die des entwichenen Wassers. Ein grösserer erst neben Schwefelsäure und dann bei 120° C. getrockneter Rest von Galläpfelgerbsäure, welcher mit Kochsalz und Essigäther bereitet wurde, und von welchem die Proben der drei zuletzt ausgeführten Analysen entnommen waren, diente zu den nachstehenden Versuchen. Die unten aufgezeichneten Gewichtsmengen sollten deshalb **einzeln** im Platinschiffchen bei 140 — 145° C. mehrere Stunden im Luftbade getrocknet sein, damit etwa eine Veränderung in der Dauer des Trocknens sich bei der Analyse leichter bemerkbar machte.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gen. Subst. =	0,3964 Grm.	0,5196 Grm.	0,3936 Grm.	0,355 Grm.	0,399 Grm.
Gef. $\mathrm{CO_2}$ =	0,757 «	0,9914 «	0,751 «	0,678 «	0,758 «
C =	0,2067 «	0,2703 «	0,2048 «	0,1850 «	0,2067 «
% =	52,144	52,036	52,032	52,112	52,306.
Gef. $\mathrm{H_2O}$ =	0,121 Grm.	0,1574 Grm.	0,117 Grm.	0,106 Grm.	0,120 Grm.
H =	0,0134 «	0,0174 «	0,0130 «	0,0118 «	0,0133 «
% =	3,380	3,348	3,302	3,324	3,334.

140° C.

Mittel:

C = 52,126 %

H = 3,336 %

Eine neue, ganz auf dieselbe Art dargestellte und behandelte Probe lieferte nachstehendes Resultat:

	I.	II.	III.
Genommene Substanz =	0,2404 Grm.	0,2352 Grm.	0,3110 Grm.
Gefunden $\mathrm{CO_2}$ =	0,4586 «	0,450 «	0,593 «
C =	0,1250 «	0,1227 «	0,1618 «
% =	52,025	52,170	52,025.

		I.	II.	III.
Gefunden H_2O	=	0,068 Grm.	0,070 Grm.	0,092 Grm.
H	=	0,0078 «	0,007 «	0,0103 «
%	=	3,160	3,273	3,311.

Mittel:

C = 52,073 %

H = 3,248 %

Diese Belege berechtigen allerdings zu der Annahme, dass die empirische Formel der Galläpfelgerbsäure = $C_{14} H_{10} O_9$ ist, da die bei 140—145° C. getrocknete Säure sich diesem Ausdrucke in der procentischen Zusammensetzung nähert und kein anderer sich aufstellen lässt, welcher nicht etwas Gezwungenes an sich trüge und mit den Thatsachen in besserer Uebereinstimmung stünde. Es folgert sich jedoch noch ferner aus ihnen, dass die Formel der Galläpfelgerbsäure nicht $= C_{27} H_{22} O_{17}$ sein kann, wie solche von Strecker aufgestellt wurde, weil diese einen höheren Wasserstoffgehalt verlangt, um die Bildung von Zucker neben Gallussäure aufrecht zu erhalten. Es handelt sich in der That nicht darum, Ansichten nur zu Fall zu bringen, sondern eine Wahrheit zu fördern auf einem Gebiete, wo noch so manches Dunkel herrscht und in welches, ungeachtet zahlloser Schwierigkeiten, es doppelt reizt einzudringen.

Noch habe ich den mit A bezeichneten Körper zu erwähnen, welcher beim Behandeln des Tannins mit Kochsalzlösung (1 Vol. auf 1 Vol.) zurückblieb und den ich anfangs für eine Verunreinigung des Tannins hielt. Derselbe wurde mit Kochsalzlösung gleicher Concentration übergossen, im erwärmten Wasserbade gelöst und durch Erkalten der Auflösung wieder zur Ausscheidung gebracht. Nach 3—4 maliger Wiederholung genannter Operation kam zuletzt die halbflüssige Fällung zum Austrocknen neben Schwefelsäure. In Berührung mit Essigäther ging dieselbe bis auf einen kleinen braunen Rückstand leicht mit hellgelber Farbe in Lösung und nach der Filtration und Destillation blieb wieder ein gelber Syrup, der in wenig Wasser aufgenommen und neben Schwefelsäure wieder ausgetrocknet ward. Er stellte so nach dem Austrocknen eine amorphe etwas dunkler gefärbte Masse dar, welche zerrieben ein satter gelbliches Pulver lieferte, als die anderen Proben der Galläpfelgerbsäure, im Uebrigen zeigte jedoch die wässrige Auflösung alle Reactionen der letzteren. Bei 140—145° C. getrocknet wurden nachstehende Resultate durch die Verbrennung erhalten:

		I.	II.	III.	IV.
Genommene Subst.	=	0,390 Grm.	0,339 Grm.	0,3522 Grm.	0,3614 Grm.
Gefunden CO_2	=	0,749 «	0,651 «	0,672 «	0,692 «
C	=	0,2042 «	0,1775 «	0,1832 «	0,1887 «
%	=	52,360	52,388	52,016	52,213.
Gefunden H_2O	=	0,112 Grm.	0,104 Grm.	0,107 Grm.	0,108 Grm.
H	=	0,0124 «	0,0115 «	0,012 «	0,012 «
%	=	3,190	3,407	3,406	3,320.

Mittel:

C = 52,244 %

H = 3,330 %

Alle diese Proben hinterliessen nach der Verbrennung kleine Mengen einer erdigen Asche und ob durch diese nicht vielleicht der Unterschied in der Löslichkeit und Farbe bedingt ist, erscheint um so weniger zweifelhaft, da die Zusammensetzung wie die Reactionen sich der reinen Galläpfelgerbsäure anpassen*). Im Uebrigen wurde ja ein Aschengehalt schon bei früheren Proben constatirt, welche unlöslich in wasserfreiem Aether blieben.

In den Reactionen verhält sich die auf angegebene Art dargestellte Gallusgerbsäure der nach früheren Methoden bereiteten begreiflich ganz gleich. Nur wollte ich nicht unerwähnt lassen, dass das neutrale essigsaure Cadmium, wenn es frei von Zink ist, keine Fällung weder sogleich noch beim langen Stehen mit den Lösungen der Galläpfelgerbsäure gibt. Im Handbuche von Gmelin ist z. B. das Eintreffen dieser Reaction unter Bildung eines gelblich weissen Niederschlages angegeben. Gegen bis auf 100° C. erwärmte concentrirte Schwefelsäure zeigt die Galläpfelgerbsäure ein ganz verschiedenes Verhalten von der Gallussäure, denn während letztere beim Erhitzen von 1 Th. mit 6 Thn. concentr. Schwefelsäure im kochenden Wasserbade Rufigallussäure bildet, liefert die Galläpfelgerbsäure hier unter starker Entwickelung von schwefliger Säure ein braunes amorphes Product, welches zu der Rufigallussäure in keiner Beziehung steht. In kaltem wie kochendem Wasser ist dasselbe wenig mit gelblicher Farbe löslich, wird jedoch von wenig Natron oder Kali mit tiefbrauner Färbung aufgenommen und von Säuren in braunen Flocken unverändert wieder niedergeschlagen. Die scharf getrocknete Masse zer-

*) Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren bildete sich ebenfalls Gallussäure in reicher Menge.

setzt sich beim Erhitzen ohne Bildung eines röthlichen Sublimates, wie solches unter gleichen Umständen die Rufigallussäure liefert: Wäre die Galläpfelgerbsäure nur als ein Anhydrid der Gallussäure aufzufassen, so würde die Rothgallussäure wahrscheinlich auch bei obiger Behandlung ein Derivat der Gallusgerbsäure sein. In dieser Beziehung beruht der Prozess der Bildung der Gallussäure aus Galläpfelgerbsäure nicht allein auf der Aufnahme der Elemente des Wassers, sondern ist sicherlich noch an eine gleichzeitige Umlagerung geknüpft.

In zugeschmolzenen fast luftleeren Glasröhren kann die wässrige Auflösung der reinen Galläpfelgerbsäure dem Lichte ausgesetzt werden, ohne dass eine bemerkbare Farbenveränderung nach längerer Zeit sich wahrnehmen liesse, selbst beim Bestrahlen von blauem Lichte bildet sich dabei mit der Zeit kein Niederschlag von Ellagsäure oder Gallussäure u. dergl.; bei Luftzutritt hingegen stellt sich bald Schimmelbildung ein. In concentrirter Schwefelsäure (englischer) löst sich die trockene Galläpfelgerbsäure in der Kälte mit rothbrauner Farbe ohne Entwickelung von schwefliger Säure auf. Reibt man sie zu gleichen Theilen mit conc. Schwefelsäure in einem Mörser längere Zeit zusammen, so verdickt sich die Masse mehr und mehr und wird zuletzt fest.

Beim Schlusse dieser Abhandlung erlaube ich mir noch zu bemerken, dass ich Galläpfelgerbsäure in den verschiedenen Gerbmaterialien bis jetzt nicht habe auffinden können. In der Eichenrinde ist diese entschieden nicht, sondern der Gerbstoff dieser zeigt manche Aehnlichkeiten mit dem des Catechus. Selbst der Gerbstoff des Sumachs, den man identisch zu halten pflegt mit der Galläpfelgerbsäure, zeigte Verschiedenheiten und die ausgeführten Analysen führten zu der Formel $= C_{16} H_{14} O_{10}$. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren im concentr. Kochsalzbade bildete sich keine Gallussäure, allein letztere Säure kommt in den wässrigen Auszügen des Sumachs vor. Es bedarf jedoch noch fortgesetzter Untersuchungen, um die bis jetzt erlangten Resultate in dieser Richtung festzustellen und behalte ich mir über fraglichen Gegenstand zur Zeit weitere Mittheilungen vor.

Frankfurt a. M., im November 1872.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure.

Von

Dr. C. Schumann.

Die folgenden Versuche wurden bereits im Jahre 1869 begonnen. Durch verschiedene Umstände an ihrer Fortsetzung behindert, wurde der Verfasser besonders durch eine Arbeit von Fresenius, Neubauer und Luck: «Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Düngmittel» (diese Zeitschrift 1871, pag. 133), veranlasst, seine früheren Versuche wieder aufzunehmen und theilt nunmehr ihre Resultate im Folgenden mit.

Nach den verschiedenen Richtungen, in welchen die Versuche angestellt wurden, will ich dieselben in drei Gruppen bringen, nämlich in Versuche über die Gewichts-Analyse, über die Maass-Analyse der Phosphorsäure und über die Analyse der Phosphorite.

I. Zur Gewichts-Analyse der Phosphorsäure.

Von den gewichtsanalytischen Methoden gibt die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammonium-Magnesium-Phosphat sehr gute, und wenn gewisse Vorsichtsmaassregeln bei dieser Bestimmung beobachtet wurden, auch durchaus zuverlässige Resultate. Eine der wichtigsten dieser Cautelen ist die: das Ammonium-Magnesium-Phosphat beim Fällen sowohl, wie beim Auswaschen stets in einer ammoniakalischen Flüssigkeit zu erhalten, welche in 100 CC. möglichst annähernd 2,5 Grm. Ammoniak (H_3N) enthält. Ich will diese ammoniakalische Flüssigkeit der Kürze wegen immer 2,5procentig nennen. Schon Wöhler gab in seiner Mineral-Analyse an, dass das Ammonium-Magnesium-Phosphat in Ammoniak-Flüssigkeit von 2,5 Proc. unlöslich sei. Dieser Angabe wurde später von Fresenius (Anl. z. quant. Analyse 5. Aufl. p. 333) widersprochen und für die geringe Löslichkeit des Ammonium-Magnesium-Phosphats bei Phosphorsäure-Bestimmungen eine Correctur empfohlen der Art, dass für je 54 CC. des Filtrats 0,001 Grm. Magnesium-Pyrophosphat zugezählt werden solle. Man solle aber bei dem Auswaschen das ammoniakalische Waschwasser vorsichtig und in kleinen Portionen zutröpfeln, damit man annehmen könne, das ablaufende Filtrat stelle eine gesättigte Lösung des Ammonium-Magnesium-Phosphats dar. (Vergl. auch diese Ztschr. 1867. p. 403). Diese Correctur, von W. Kubel (daselbst 1869, pag. 125) bestritten, von Kissel

(ibid. pag. 164) noch aufrecht erhalten, ist von Fresenius in seiner neuesten Arbeit über den Gegenstand (a. a. O. pag. 134) selbst zurückgenommen worden. Mir war die von Fresenius angegebene, verhältnissmässig bedeutende Löslichkeit des Ammonium-Magnesium-Phosphats in ammoniakhaltigem Wasser immer etwas auffallend gewesen, da ich ohne Anbringung der empfohlenen Correctur immer ganz zufriedenstellende Resultate erhalten hatte, und ich überzeugte mich leicht durch folgende Versuche von der Richtigkeit meines bisherigen Verfahrens.

Es wurden 6 mal 25 CC. einer Lösung von gewöhnlichem Natrium-Phosphat abgemessen und zu jeder Portion soviel Ammoniak zugesetzt, dass der Gehalt der Lösung im obigen Sinne 2,5procentig wurde. Versuch 1 u. 2 wurde mit 2,5procentigem Ammoniak auf 100 CC. verdünnt, Versuch 3 u. 4 auf 500 CC., Versuch 5 u. 6 auf 1000 CC. Hierauf wurden alle 6 Versuche mit je 10 CC. Magnesiumgemisch (bereitet nach Fresenius, Anl. z. quant. Analyse 5. Aufl. pag. 107) gefällt, nach 14stündigem Stehen filtrirt und mit 2,5procentigem Ammoniak ausgewaschen, bis das Filtrat durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wurde. Wäre nun die Löslichkeit des Ammonium-Magnesium-Phosphats eine so beträchtliche wie die von Fresenius angegebene gewesen, so hätte, da die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten doch eine gesättigte Lösung des Ammonium-Magnesium-Phosphats darstellen mussten, Versuch 3 u. 4: 0,0074 Grm. und Versuch 5 u. 6: 0,0165 Grm. Magnesium-Pyrophosphat weniger liefern müssen, als Versuch 1 u. 2. Es wurden jedoch erhalten:

Bei Versuch 1:	0,2295 Grm. $Mg_2P_2O_7$	im Mittel: 0,2297 Grm.
« « 2:	0,2298 « « « «	
« « 3:	0,2297 « « « «	im Mittel: 0,2300 Grm.
« « 4:	0,2303 « « « «	
« « 5:	0,2305 « « « «	im Mittel: 0,2308 Grm.
« « 6:	0,2311 « « « «	

Es war mithin durch 2,5procentiges Ammoniak kein Ammonium-Magnesium-Phosphat gelöst worden.*)

*) Um jedes Missverständniss in dieser viel ventilirten Frage auszuschliessen, mache ich darauf aufmerksam, dass die Versuche des Verfassers keinen Beitrag zur Kenntniss der Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia in Ammon enthaltendem Wasser liefern, sondern nur die von Kissel im hiesigen Laboratorium ermittelte Thatsache bestätigen, dass ammonhaltiges Wasser dann keine wägbare Menge des Doppelsalzes löst, wenn gleichzeitig Magnesiamixtur vor-

Andererseits erscheint aber eine zweimalige Fällung des Ammonium-Magnesium-Phosphats, wie dieselbe von Kubel (a. a. O. und später auch von Heintz (diese Ztschr. 1870, pag. 16) empfohlen worden ist, ebenso wenig gerechtfertigt.

Da es ziemlich schwierig ist, das krystallisirte Natrium-Phosphat genau mit dem der chemischen Formel entsprechenden Wassergehalt zu erhalten, so werden jedenfalls die Zahlen, welche man für die Phosphorsäure aus dem durch Abdampfen einer reinen Natrium-Phosphat-Lösung erhaltenen Natrium-Pyrophosphat berechnet, mehr Zutrauen verdienen, als diejenigen, welche man aus einer abgewogenen Menge Natrium-Phosphat erhält. Die Bestimmung einer reinen Natrium-Phosphat-Lösung als Natrium-Pyrophosphat wird also bei richtigem Arbeiten als fehlerfrei zu betrachten sein, und wenn daher die aus Natrium-Pyrophosphat und aus Magnesium-Pyrophosphat für den Phosphorsäure-Gehalt derselben Lösung berechneten Zahlen übereinstimmen, so folgt daraus mit Nothwendigkeit, dass der Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Phosphat auch die richtige Zusammensetzung hatte. Ich stellte daher in dieser Richtung die folgenden Versuche (7—11) an.

Es wurden 5 mal je 25 CC. einer Lösung des gewöhnlichen Natrium-Phosphats abgemessen. Im Versuch 7 und 8 wurde die Phosphorsäure durch Abdampfen und Glühen als Natrium-Pyrophosphat bestimmt, während Versuch 9, 10 und 11 zur Bestimmung als Magnesium-Pyrophosphat dienten. Es ergab:

Versuch				
Versuch 7:	0,2202	Grm.	$Na_4P_2\Theta_7$	im Mittel: 0,2193 Grm. = 0,1171 Grm. $P_2\Theta_5$.
« 8:	0,2183	«	« « «	
« 9:	0,1821	«	$Mg_2P_2\Theta_7$	im Mittel: 0,18243 Grm. = 0,1167 Grm. $P_2\Theta_5$.
« 10:	0,1828	«	« « «	
« 11:	0,1824	«	« « «	

Die beiden für die Phosphorsäure erhaltenen Zahlen stimmen so nahe überein, dass die Zusammensetzung des Ammonium-Magnesium-Phosphats hiernach unzweifelhaft als richtig zu betrachten ist; sie berechtigen aber auch zu dem Schluss, dass eine zweimalige Fällung des Ammonium-Magne-

---

handen. In reinem ammonhaltigem Wasser löst sich die phosphorsaure Ammon-Magnesia allerdings, und zwar nehmen nach Kissel's Untersuchungen 1000 Grm. eines solchen, welches 1 Th. Ammonflüssigkeit auf 3 Theile Wasser enthält, eine 0,004 Grm. pyrophosphorsaurer Magnesia entsprechende Menge auf. Alle diese Verhältnisse finden sich klar dargelegt in meiner Anl. zur quant. Analyse, 6. Auflage, S. 158. R. F.

sium-Phosphats mindestens unnöthig, wenn nicht gar nachtheilig für die Richtigkeit des Resultates ist. Die Resultate von Kubel und Heintz constatiren allerdings, dass unter Umständen bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesium-Pyrophosphat zu viel gefunden werden kann, da basische Magnesium-Salze in den Niederschlag eingehen können, aber man muss aus denselben auch den Schluss ziehen, dass die Fällung von gelöstem Ammonium-Magnesium-Phosphat durch Ammoniak allein keine vollständige ist. Ich habe mich durch Wiederholung der Kubel'schen Versuche überzeugt, dass man durch mehrmaliges Fällen des Ammonium-Magnesium-Phosphats mittelst Ammoniak keine constant bleibenden Zahlen erzielt, d. h. dass man nach jeder neuen Fällung mit Ammoniak weniger erhält, als das vorhergehende Mal. Dieser unvollständigen Fällung des Ammonium-Magnesium-Phosphats durch Ammoniak ist es jedenfalls auch zuzuschreiben, dass man nicht dasselbe Gewicht wiederfindet, wenn man Magnesium-Pyrophosphat durch Kochen mit Salpetersäure in Ortho-Phosphat zurückverwandelt und mit Ammoniak fällt, wie dies die analytischen Belege von Fresenius zeigen, (s. dessen Anleit. zur quant. Anal. 5. Aufl. pag. 937, No. 36). Setzt man anstatt Ammoniak Magnesiumgemisch zu, so erhält man fast genau die ersten Zahlen wieder, wie die folgenden Versuche (12 und 13) darthun mögen.

Versuch 12: 0,2294 Grm. Magnesium-Pyrophosphat wurden mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. 3 Stunden gekocht, Magnesium-Gemisch zugesetzt und die Flüssigkeit auf annähernd 2,5 Proc. Ammoniakgehalt gebracht. Es wurden 0,2283 Grm. $Mg_2P_2O_7$ wieder erhalten.

Versuch 13: 0,2500 Grm. $Mg_2P_2O_7$ lieferten nach Ueberführung in Orthophosphat wieder: 0,2470 Grm. $Mg_2P_2O_7$. Doch war bei diesem Versuch das Magnesium-Pyrophosphat mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. nur im Wasserbade digerirt worden, also vielleicht die Ueberführung der Pyrophosphorsäure keine ganz vollständige gewesen und darum wohl das Resultat etwas niedriger ausgefallen.

Was nun die auch von mir gemachte Erfahrung betrifft, dass man bei Phosphorsäure-Bestimmungen als Magnesium-Pyrophosphat bisweilen zu hohe Resultate erhält, so lässt sich dieser Uebelstand vermeiden, wenn man folgende Regeln beobachtet.

Man wende beim Fällen immer nur einen geringen Ueberschuss von Magnesium-Gemisch an. Dies ist leicht zu erreichen, wenn man das Magnesium-Gemisch auf ein bestimmtes Volumen bringt und den Magnesium-Zusatz für jede Fällung annähernd berechnet. (Ich bereite meine Magnesium-

Lösung immer in der Weise, dass ich entsprechend der von Fresenius vorgeschriebenen Mischung 100 Grm. Magnesium-Sulfat, 100 Grm. Chlorammonium, 800 Grm. Wasser und 400 Grm. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht auf 1500 CC. bringe. 10 CC. dieser Lösung enthalten 0,1 Grm. MgO, welche zur Fällung von 0,15 Grm. Phosphorsäure hinreichen.)

Man vermeide ferner stets, zu einer Flüssigkeit, welcher man bereits Magnesium-Gemisch zugesetzt hatte, um dieselbe ammoniakalisch zu machen, concentrirtes Ammoniak zuzusetzen, thue dies vielmehr immer vor dem Zusatz des Magnesium-Gemisches; wo letzteres aber unthunlich ist, mache man durch verdünntes Ammoniak alkalisch, und stosse sich nicht daran, dass man ein grösseres Flüssigkeits-Volumen erhält.

Man setze das Auswaschen mit 2,5procentigem Ammoniak immer so lange fort, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure übersättigt, durch Zusatz von Silbernitrat nicht im Geringsten mehr getrübt werden.

Endlich vermeide man beim Fällen eine höhere Temperatur. Letzere ist z. B. vorhanden, wenn man nach Ausfällung von Kalk, der mit heissem Wasser ausgewaschen wurde, im Filtrat die Phosphorsäure bestimmen will, oder wenn man nach Ausfällung mit Molybdänsäure den Molybdän-Niederschlag in starkem Ammoniak löste und den Ammoniak-Ueberschuss durch Salzsäure abstumpfte. In beiden Fällen muss man erst die Flüssigkeiten sich abkühlen lassen. Ich habe mich durch directe Versuche überzeugt, dass eine Fällung bei höherer Temperatur zu hohe Resultate ergibt (Versuch 14 und 15).

Es wurden 2 mal 25 CC. der obigen Lösung von Natrium-Phosphat, welche durch Fällung bei gewöhnlicher Temperatur 0,1824 Grm. $Mg_2P_2O_7$ gegeben hatte (Versuch 9—11) mit je 50 CC. Wasser verdünnt, so lange erwärmt, bis eine Entwicklung von Wasserdämpfen eintrat, auf einen Ammoniakgehalt von 2,5 Proc. gebracht und mit 10 CC. Magnesium-Gemisch gefällt. Die Niederschläge fielen sehr voluminös aus und ergaben:

Versuch 14: 0,1873 Grm. $Mg_2P_2O_7$ }
Versuch 15: 0,1875 « « « « } im Mittel: 0,1874 Grm.,

also 0,005 Grm. zu viel. Dies würde, wenn die Zahlen beispielsweise die erhaltenen Mengen von Magnesium-Pyrophosphat bei der Bestimmung eines Phosphorits darstellten, bei welchem 15 CC. = 0,5 Grm. Substanz zur Molybdänbestimmung verwendet worden wären, einer Differenz von 0,64 Proc. entsprechen, d. i. ein Zuviel, wie ich es bei Anwendung der Molybdänmethode früher einige Male erhalten habe, ohne mir damals die

Ursache erklären zu können. Ich ziehe es daher vor, bei der Molybdänmethode den erhaltenen Niederschlag mit verdünntem Ammoniak von 2,5 Proc. zu lösen, und ebenso das Filter damit auszuwaschen. Die so erhaltene ammoniakalische Lösung ist dann sofort zu Fällung mit Magnesium-Gemisch geeignet.

Die Zeitdauer, während welcher man zur Abscheidung des Ammonium-Magnesium-Phosphats stehen lässt, ist nur von untergeordneter Bedeutung. Ein längeres als zwölfstündiges Stehen ist nur bei sehr geringen Phosphorsäure-Mengen erforderlich; andererseits ist es nicht, wie manche Chemiker glauben, von nachtheiligem Einfluss, wenn man den gefällten Magnesium-Niederschlag länger als 24 Stunden stehen lässt. (Versuch 16 bis 19.)

Es wurden 4 mal 25 CC. der obigen Natrium-Phosphat-Lösung abgemessen, auf je 100 CC. mit 2,5 Proc. Ammoniak gebracht und mit je 10 CC. Magnesium-Gemisch gefällt. Versuch 16 und 17 wurde nach 14stündigem Stehen, Versuch 18 und 19 nach 7 Tagen filtrirt und ausgewaschen. Es wurde erhalten bei

Versuch			
Versuch 16:	0,1822 Grm. $Mg_2P_2\Theta_7$	}	im Mittel: 0,1824 Grm.
Versuch 17:	0,1826 « « « «		
Versuch 18:	0,1822 « « « «	}	im Mittel: 0,1819 Grm.
Versuch 19:	0,1816 « « « «		

Um mich über den Einfluss des Ammoniakgehalts der zu fällenden Phosphorsäure-Lösung zu unterrichten, stellte ich die folgenden Versuche an. (20—23).

2 mal 25 CC. Natriumphosphat-Lösung wurden auf je 100 CC. mit 1,5 Grm. H_3N gebracht: Versuch 20 und 21, und andererseits 2 mal 25 CC. derselben Lösung auf je 100 CC. mit 3,5 Grm. H_3N: Versuch 22 und 23, und alle 4 Portionen mit je 10 CC. Magnesium-Gemisch gefällt. Es ergab:

Versuch			
Versuch 20:	0,1821 Grm. $Mg_2P_2\Theta_7$	}	im Mittel: 0,1825 Grm.
Versuch 21:	0,1829 « « « «		
Versuch 22:	0,1825 « « « «	}	im Mittel: 0,1830 Grm.
Versuch 23:	0,1835 « « « «		

Hiernach könnte man den Ammoniakgehalt einer Phosphorsäure-Lösung beim Fällen auf 1,5 Proc. erniedrigen und bis 3,5 Proc. erhöhen, ohne bei der angegebenen Concentration die Genauigkeit wesentlich zu beeinträchtigen. Indess dürfte es namentlich bei verdünnteren Phosphorsäure-Lösungen zu empfehlen sein, den Ammoniakgehalt nicht unter 2,5 Proc. zu erniedrigen.

Es erübrigt noch einige Worte über die Gewichtsbestimmung der Phosphorsäure als Uran-Phosphat zu sagen. Die Methode gibt bei sorgfältiger Ausführung, wie bekannt, gute Resultate und wäre unter Umständen oft einer andern Gewichts-Bestimmung vorzuziehen. Das Filtriren und Auswaschen des Niederschlags geht aber, selbst bei Beobachtung der von Fresenius empfohlenen Maassregeln (s. dessen Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. S. 337) ziemlich langsam von Statten, und leicht gehen auch bei Anwendung sehr dichten Filtrirpapiers geringe Mengen des Niederschlags durch das Filter. Ich hoffte daher durch Anwendung des von Thomas M. Chatard empfohlenen Verfahrens (diese Zeitschrift **11**, 299), d. i. Verdampfen der Flüssigkeit sammt Niederschlag im Wasserbad zur Trockne und Wiederbefeuchten mit Wasser, ein besseres Filtriren zu erzielen. Der Niederschlag behielt jedoch seine schleimige Beschaffenheit. *)

II. Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

Beim Titriren der Phosphorsäure mit Uran habe ich bei zahlreichen Analysen niemals so bedeutend von der Gewichts-Analyse abweichende Resultate erhalten, wie in der Abhandlung von Fresenius, Neubauer und Luck angegeben wird, (a. a. O. pag. 138 ff.) und es veranlasste mich dieser Umstand ganz besonders, die von mir befolgte Titrirmethode einer genauen Prüfung zu unterziehen und vergleichende Versuche zwischen derselben und der Gewichts-Analyse anzustellen.

Es möge zunächst erwähnt sein, dass ich mit der von Fresenius, Neubauer und Luck empfohlenen Methode (a. a. O. pag. 147), die ich mit Bezug auf die Umkehrung des bisher allgemein üblichen Verfahrens die «umgekehrte Methode» nennen will, mehrfach Phosphorsäure-Bestimmungen ausgeführt habe, im günstigsten Falle jedoch dieselben Resultate wie mit der bisher von mir befolgten Methode, oft aber auch zuviel erhielt. So z. B. ergab die Analyse einer Knochenkohle:

nach der Molybdän-Methode	26,58	Proc.
nach meiner bisherigen Titrir-Methode . .	26,50	«
nach der umgekehrten Methode	26,60	«

Dagegen lieferte die Analyse eines bolivianischen Guano's (Mejillones-Guano):

---

*) Das Auswaschen des phosphorsauren Uranoxyds oder Uranoxyd-Ammons wird wesentlich erleichtert, wenn man dem Wasser einige Procente salpetersaures Ammon zusetzt. R. F.

nach der Molybdän-Methode . . . . . 32,03 Proc.
nach meiner bisherigen Titrir-Methode . . 31,90 «
nach der umgekehrten Methode . . . . 32,44 «

Ich verwende nun zum Titriren der Phosphorsäure stets die folgenden Lösungen:

1) Eine Lösung von Urannitrat, von welcher 1 CC. ca. 0,005 Grm. P_2O_5 entspricht, erhalten durch Lösen von 36 Grm. krystallisirtem Urannitrat zu 1 Liter Flüssigkeit. Ich ziehe das salpetersaure Salz dem essigsauren vor, weil sich beim ersteren der Eintritt der Reaction mit Ferrocyankalium schärfer markirt, und die Lösung ohne eine Veränderung zu erleiden, sich aufbewahren lässt, besonders wenn man noch eine geringe Menge (5 CC. per Liter) Salpetersäure zusetzt, während die essigsaure Uran-Lösung leicht basisches Salz ausscheidet.

2) Eine saure Lösung von Natriumacetat, bereitet durch Auflösen von 100 Grm. essigsaurem Natrium in ca. 800 CC. Wasser, Zusatz von 30 CC. Eisessig oder 100 CC. Acetum concentratum und Auffüllen bis zu 1 Liter.

3) Eine Auflösung von Ferrocyankalium, dargestellt durch Auflösen von 25 Grm. gelben Blutlaugensalzes in 250 CC. Wasser. Dieselbe wird im Dunkeln aufbewahrt und darf nur schwach gefärbt erscheinen: ist eine stärkere Gelbfärbung eingetreten, so ist sie zu erneuern.

Zur Stellung des Titers benutze ich eine Lösung von sorgfältig gereinigtem Natrium-Phosphat, welche in 50 CC. 0,12 bis 0,15 Grm. P_2O_5 enthält und deren genauer Gehalt durch Bestimmung als Natrium-Pyrophosphat und als Magnesium-Pyrophosphat festgestellt ist.

Beim Titriren der Phosphorsäure beobachte ich folgende Regeln. Ich verwende auf 50 CC. der Phosphorsäure-Lösung stets 20 CC. der Natriumacetat-Lösung. Dieser verhältnissmässig grosse Zusatz der Letzteren ist gerade bei Anwendung von salpetersaurem Uran nothwendig, um sicher zu sein, dass auch bei Zusatz von viel Uranlösung, also beim Titriren sehr hochprocentiger Phosphate, keine freie Salpetersäure und durch Lösung von bereits gefälltem Uranphosphat eine verfrühte Reaction entstehen kann.

Bei der Titerstellung betrachte ich ferner nicht die erste, äusserst schwache röthliche Färbung mit Ferrocyankalium als Endreaction, weil dies, besonders wenn man etwas gefärbte Flüssigkeiten zu titriren hat, wie es z. B. bei Superphosphaten öfter vorkommt, leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann. sondern lasse immer so viel Uranlösung zu der zu bestimmenden Phosphorsäure-Lösung fliessen, bis zwei auf einem Porzellanteller

ausgebreitete Tropfen derselben mit einem Tropfen der Ferrocyankalium-Lösung, den ich möglichst in die Mitte hineinfallen lasse, sofort eine deutliche kranzförmige Reaction von Ferrocyanuran gibt, so dass man über einen geringen Ueberschuss der Uran-Lösung nicht im Zweifel sein kann. Die Reaction darf beim nochmaligen Aufkochen nicht verschwinden.

Für die Bestimmung von schwerlöslichen Phosphaten benutze ich, wenn möglich Salzsäure, als Lösungsmittel, wo aber die Gegenwart von viel Eisen oder Thonerde dies verbietet, die von Graham empfohlene, verdünnte Schwefelsäure, die in 100 CC. 5 Grm. H_2SO_4 enthält. In letzterem Falle ist immer die zu untersuchende Substanz höchst fein zu zerreiben, um eine vollständige Lösung zu erzielen. Als zweckmässiges Verhältniss empfiehlt es sich, immer 10 Grm. Substanz auf 500 CC. Lösung zu bringen, davon 100 CC. in einen Maasskolben von 200 CC. abzumessen, das phosphorsaure Eisen abzuscheiden, bis zur Marke aufzufüllen, gut zu schütteln und von der filtrirten Flüssigkeit 50 CC. = 0,5 Grm. Substanz zu titriren. Das phosphorsaure Eisen bestimmt man am sichersten zugleich in der abgemessenen Portion. Bei Superphosphaten bringt man, um eine zu starke Verdünnung zu vermeiden, besser 200 CC. plus phosphorsaures Eisen auf 250 CC.

Um in sauren Phosphorsäure-Lösungen die überschüssige Säure zu neutralisiren und das fast stets vorhandene gelöste phosphorsaure Eisen abzuscheiden, setze ich immer mässig concentrirte Natronlauge zu bis alkalisch und darauf Essigsäure im Ueberschuss. Ammoniak empfiehlt sich weit weniger zum Alkalisiren, da die gebildeten Ammoniumsalze die Schärfe der Uranreaction beeinträchtigen. Man nehme keine sehr starke Natronlauge, um möglichst eine Erwärmung zu vermeiden und mit dem phosphorsauren Eisen nicht zugleich Calcium-Phosphat auszuscheiden. Die von dem Eisen-Phosphat abfiltrirte Flüssigkeit lasse man (ebenso wie auch Lösungen von Superphosphaten) nicht länger als nöthig stehen, weil sich bei längerem Stehen bisweilen Calcium-Phosphat ausscheidet.

Es kann ferner nicht genug betont werden, dass die Menge des Natriumacetats immer in demselben Verhältniss zum Flüssigkeitsquantum stehen muss, wie bei der Titerstellung, ein Umstand, auf den bereits von Neubauer mit Recht aufmerksam gemacht wurde (vergl. auch Fresenius, Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. pag. 340), der aber, wie es scheint, bei manchen Chemikern in Vergessenheit gerathen ist. Es möchten aber gerade aus der Vernach-

lässigung des erwähnten Verhältnisses viele der von der Gewichts-Analyse abweichenden Resultate ihre Erklärung finden.

Ich verwende zu allen maassanalytischen Bestimmungen stets dasselbe Verhältniss von 20 CC. Natriumacetat auf 50 CC. der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit, und ich habe mich überzeugt, dass man, wenn man z. B. den Titer einer Uranlösung mit 25 CC. einer Lösung von Natrium-Phosphat und 10 CC. Natriumacetat bestimmt, beim Titriren von 50 CC. einer andern Phosphorsäure-Lösung nur dann mit der Gewichts-Analyse übereinstimmende Resultate erhält, wenn man den Zusatz von Natriumacetat auf 20 CC. erhöht.

Endlich bediene ich mich bei der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure immer des Vortitrirens, indem ich zuerst in einer kleineren Portion z. B. in 10 CC. Lösung plus 4 (oder 5) CC. Natriumacetat die erforderliche Uranmenge ermittle. Man ist alsdann gleich in den Stand gesetzt, bei der eigentlichen Bestimmung die nöthige Uranmenge bis auf wenige Zehntel Cubikcentimeter zuzusetzen und läuft nicht Gefahr, beim Kochen durch Ausscheidung von Calcium-Phosphat Verlust zu erleiden. Es ist selbstverständlich, dass man deshalb auch immer erst nach dem Zusatz des Urannitrats zum Kochen erhitzt.

Das Titriren geschieht am schnellsten in einer Kochflasche, die man unter häufigem Umschwenken über der freien Flamme erhitzt. Man vergesse ausserdem nicht, nach jedem erneuten Zusatz von Uran-Lösung den Hals des Kolbens mit Theilen der Flüssigkeit mittelst des Glasstabes abzuspülen.

Bei Betrachtung der eben beschriebenen Methode lässt sich schon a priori nicht einsehen, warum dieselbe schlechtere Resultate liefern soll, als die «umgekehrte Methode» von Fresenius, Neubauer und Luck, da die möglichen Fehlerquellen bei jener ebenso vermieden sind, wie bei dieser. In der That habe ich auch bei Beobachtung der vorstehend mitgetheilten Regeln stets gut mit der Gewichts-Analyse übereinstimmende Resultate erhalten, und wenn dies allein schon genügte, die beschriebene Methode nicht zu verlassen, so muss ich derselben vor der umgekehrten Methode um so mehr den Vorzug geben, als man der letzteren den Vorwurf einer längeren Zeitdauer zu machen hat, sowie den, dass sich die Endreaction schwieriger feststellen lässt. Nach meiner Erfahrung ist nämlich der Punkt, wo die immer schwächer werdende Reaction mit Ferrocyankalium verschwunden ist, weit schwieriger zu erkennen, als der plötzliche Eintritt der Reaction, und ist man nur zu leicht geneigt, die Titrirung

als bereits beendet zu betrachten, wenn noch eine ganz schwache Reaction vorhanden ist, woher wohl auch die höheren Resultate, die man leicht bei der Methode erhält, ihre Erklärung finden mögen. Uebrigens dürfte in jedem Falle die Anwendung des Indicators zweckmässiger in Lösung als in Pulverform stattfinden, da in ersterem Falle die Reaction eine momentane ist, während man bei Anwendung des gepulverten Blutlaugensalzes erst auf die Lösung warten muss, ohne dass dabei die Empfindlichkeit eine grössere wird.

Als Belege für die Genauigkeit der von mir befolgten Methode mögen noch die folgenden Phosphorsäure-Bestimmungen dienen.

	nach der Molybdän-Methode	nach der beschriebenen Uran-Methode
Eine Knochenkohle gab . . .	26,21 Proc.	26,10 Proc.
Eine andere Knochenkohle . .	27,33 «	27,26 «
« « « . .	27,04 «	26,95 «
Ein Superphosphat	11,15 «	11,10 «
Ein anderes Superphosphat . .	15,91 «	15,85 «

III. Zur Analyse der Phosphorite.

Die Idee Grahams: 5procentige Schwefelsäure als Lösungsmittel der Phosphorite anzuwenden, muss als eine sehr glückliche bezeichnet werden, insofern es durch die Methode möglich wird, die viel Eisen und Thonerde enthaltenden Lahnphosphorite durch Titriren mit Uran-Lösung zu bestimmen. In der That gibt bei sorgfältigem Arbeiten die Bestimmung der Phosphorite in schwefelsaurer Lösung sehr gute und fast ganz dieselben Resultate wie bei Behandlung mit heisser Salzsäure. Die schwefelsaure Lösung hat dabei den Vorzug, dass sie ohne Vornahme zeitraubender Operationen mit Molybdänsäure gefällt werden kann,[1] denn während man bei der salzsauren Lösung bekanntlich immer zur Abscheidung von Kieselsäure eindampfen und filtriren muss, genügt es bei der schwefelsauren Lösung die freie Säure durch Ammoniak zu übersättigen — das entstehende Ammoniumsulfat ist ohne Einfluss auf die Fällung mit Molybdänsäure (vergl. auch die Versuche von König, diese Zeitschrift 1871, p. 305), — und die alkalische Flüssigkeit salpetersauer zu machen. Die so erhaltene Lösung ist sofort für die Fällung mit Molybdänsäure geeignet. So erhielt ich bei der Bestimmung eines Phosphorits mit Molybdänsäure aus schwefelsaurer Lösung auf die angegebene Weise 26,47 Proc., während die salzsaure Lösung 26,48 Proc. ergeben hatte. Nun war allerdings die salzsaure Lösung durch Kochen von 10 Grm. Phos-

phorit mit 40 CC. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und die schwefelsaure Lösung durch Digestion von 10 Grm. desselben Phosphorits mit 400 CC. Schwefelsäure à 5 Proc. $H_2 S\Theta_4$ erhalten worden, und es wird daher das Resultat, welches die schwefelsaure Lösung ergab, wegen des im Maasskolben abgesetzten Gypses und der Gangart etwas zu erniedrigen sein. Das Volumen, welches der Absatz im Kolben einnimmt, betrug jedoch nach meinen Versuchen für 10 Grm. des vorliegenden Phosphorits und 400 CC. Schwefelsäure à 5 Proc. nur 3,2 CC., während andererseits auch bei der salzsauren Lösung für 10 Grm. Phosphorit und 40 CC. Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht eine Correctur von 1,8 CC. sich nothwendig machte. Man erhält somit die corrigirten Werthe

für die salzsaure Lösung (498,2 CC.): 26,39 Proc.
für die schwefelsaure Lösung (496,8 CC.): 26,30 Proc.

Die Differenz der beiden Resultate beträgt also nur 0,09 Proc., d. i. eine Zahl, welche mit der Angabe von Fresenius, Neubauer und Luck (a. a. O. pag. 141) übereinstimmt, dass bei der schwefelsauren Lösung etwa 0,1 Proc. Phosphorsäure ungelöst im Rückstande bleibe.

Ueberhaupt schwankt nach meinen Ausmessungen die Correctur bei Anwendung von 10 Grm. Phosphorit und 400 CC. Schwefelsäure à 5 Proc. für die im Handel gewöhnlich vorkommenden Lahn-Phosphorite nur zwischen 0,13 und 0,2 Proc. Ich erhielt nämlich ein Plus über der Marke:

für Phosphorit von 22,5 Proc. $P_2\Theta_5$ von 2,8 CC.
« « « 26,4 « « « 3,2 «
« « « 29,1 « « « 2,5 «

Um nun die besprochene Correctur, die, wie sich aus obigen Zahlen ergibt, in keinem bestimmten Verhältniss zum Phosphorsäure-Gehalt steht und somit hauptsächlich von der ziemlich verschiedenartigen Gangart abhängig zu sein scheint, von vornherein zu umgehen, dürfte sich folgendes, vom Verfasser eingeschlagene Verfahren empfehlen. Man messe in einen bequem 500 CC. fassenden trockenen Kolben 100 CC. der Graham'schen Schwefelsäure ein, bringe dann erst 10 Grm. des äusserst fein zerriebenen Phosphorits hinzu (um ein Festballen von Phosphorittheilchen am Boden des Kolbens zu verhindern), messe abermals 300 CC. der verdünnten Schwefelsäure hinzu, verstopfe den Kolben und lasse unter öfterem Umschwenken mindestens 4 Stunden stehen. Man messe hierauf 100 CC. Wasser hinzu, schüttle gut durch und filtrire durch ein trocknes Faltenfilter ab. Die so erhaltene Lösung gibt, als 500 CC. Flüssigkeit in Rechnung gebracht, bei der Bestimmung mit Molybdänsäure auf die oben be-

zeichnete Weise Resultate, die bei sorgfältigem Arbeiten nicht mehr wie 0,1 Proc. von den aus der corrigirten salzsauren Lösung erhaltenen abweichen.

Um die schwefelsaure Lösung der Phosphorite zu titriren, stelle ich zuerst unter gleichzeitiger Abscheidung des phosphorsauren Eisens eine halbstarke Lösung her, ganz nach der von Fresenius, Neubauer und Luck angegebenen Vorschrift (a. a. O. pag. 146), wende aber beim Titriren selbst das oben beschriebene Verfahren an, indem ich 10 CC. der halbstarken Lösung vortitrire und zur genaueren Bestimmung 50 CC. plus 20 CC. Natriumacetat verwende. Ich habe auch hierbei stets mit der Gewichts-Analyse gut übereinstimmende Zahlen erhalten, wie die folgenden Analysen zeigen mögen:

	nach der Molybdän-Methode	nach der Uran-Methode
Ein Phosphorit gab	26,30 Proc.	26,35 Proc.
Ein anderer Phosphorit gab . .	29,06 «	29,15 «
Ein anderer Phosphorit gab . .	22,50 «	22,56 «

Am Schluss möge hier noch einer gewichtsanalytischen Methode gedacht sein, welche an landwirthschaftlichen Versuchsstationen und Dünger-Controlstationen mehrfach zur Bestimmung der Phosphorsäure angewendet wird und darin besteht, dass man aus der betreffenden Phosphorsäure-Lösung durch Zusatz von Ammoniak und Essigsäure zuerst das phosphorsaure Eisen fällt, im Filtrat davon durch Ammonium-Oxalat den Kalk entfernt und im Filtrat von diesem nach Zusatz von Ammoniak die Phosphorsäure mit Magnesium-Gemisch bestimmt. Diese Methode lässt sich allerdings verhältnissmässig rasch ausführen, und insbesondere kann man das Calcium-Oxalat, welches beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum anfangenden Kochen sich rasch in Flocken ausscheidet, sofort abfiltriren — vielleicht ist dieses Verhalten der Wirkung geringer Mengen gelösten phosphorsauren Eisens oder phosphorsaurer Thonerde zuzuschreiben — (vergl. auch Muck, diese Zeitschrift 1870, 451), aber schon eine einfache Betrachtung ergibt, dass man aus einer salz- oder salpetersauren Lösung schon darum leicht etwas zu hohe Resultate erhalten wird, weil man die gelöste Kieselsäure nicht abgeschieden hat, weil ferner das Calcium-Oxalat in Essigsäure nicht ganz unlöslich ist und endlich leicht geringe Mengen von Magnesium-Oxalat beim Versetzen mit Magnesium-Gemisch mit niederfallen können. Damit übereinstimmend habe ich auch durch die erwähnte Methode bei vergleichenden Bestimmungen gegenüber der Molyb-

dän-Methode in der Regel um 0,15 bis 0,25 Proc. zu hohe Resultate erhalten, ganz besonders aber gab die schwefelsaure Lösung der Phosphorite beträchtlich zu hohe Zahlen. So erhielt ich z. B. bei der Analyse zweier Phosphorite 26,90 Proc. und 30,59 Proc. Phosphorsäure, während die Molybdän-Methode beziehungsweise 26,30 Proc. und 29,06 Proc. ergeben hatte, also ein Zuviel von 0,6 und 1,5 Proc. Die geglühten Magnesium-Niederschläge enthielten Schwefelsäure und lösten sich nicht klar in Salzsäure, waren also durch Beimengungen erheblich verunreinigt. Angesichts dieser Thatsachen, möchte daher die erwähnte Methode wenig der Empfehlung verdienen. *)

Gernrode, im Juli 1872.

Apparat zum Trocknen der Niederschläge.

Construirt von **Ernst Büchner.**

(Hierzu Fig. 1—3 auf Taf. VI.)

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei einzelnen Theilen, dem Kasten A und dem Deckel B (Fig. 1). Beide sind aus mittelmässig starkem Eisenblech gemacht. Der Deckel muss möglichst gut in den Kasten einschliessen.

In den Deckel B sind 6 Blechtrichter mit doppelten Wandungen eingesetzt, und zwar so, dass die Ränder sich an die Trichter anschmiegen, so dass letztere ziemlich gut in den Deckel einschliessen. (Siehe Fig. 2.) Die Trichter stehen untereinander in Verbindung, und zwar so, dass je einer mit dem ihm gegenüberstehenden durch ein Blechröhrchen verbunden ist; diese Röhrchen (a a′) sind in ihrer Mitte (b) wiederum mit einem Wasser-Reservoir (r) verbunden. (Siehe Fig. 2 und 3.) Das Reservoir ist ebenso wie die Trichter aus Weissblech verfertigt. — Das Reservoir hat bei s (Fig. 3) noch ein nach ausserhalb führendes Rohr u, welches zur Füllung desselben dient.

*) Erst nach Abschluss dieser Arbeit kam mir eine Abhandlung von Dr. L. Brunner (diese Zeitschrift 1872, p. 30) zu Gesicht, worin der Verfasser die seinerseits gemachte Beobachtung mittheilt, dass bei Phosphorsäure-Bestimmungen, wenn man aus einer warmen Lösung mit Magnesium-Gemisch fällt durch gleichzeitiges Niederfallen von basischem Magnesiasalz zu hohe Resultate erhalten werden. Die Brunner'sche Beobachtung wird also durch die obigen, pag. 386 und 387 gemachten Angaben vollkommen bestätigt.

Der eine der Doppeltrichter hat ein in der Mitte desselben angebrachtes Abflussrohr g, und oben auf der Wandung eine Oeffnung h für den abgehenden Wasserdampf (Fig. 2).

Bei der Einrichtung des Kastens A ist nur die Construction des Bodens zu erwähnen, und ist dieselbe am besten aus der Zeichnung ersichtlich (Fig. 2). Der flache Theil e e des Bodens muss so nahe an dem Reservoir anstehen, dass wenn er mit einer ca. 1 Finger dicken Lage Sand bedeckt ist, das Reservoir auf dem Sand aufsteht, damit das in dem Reservoir befindliche Wasser zum Kochen kommt.

Der Gebrauch des Apparats ist nun folgender:

Man füllt den Boden des Kastens mit einer etwa fingerdicken Lage Sand an, setzt sodann den Deckel ein, und lässt durch die Röhre u so lange Wasser zufliessen, bis dasselbe bei g wieder abfliesst. Die Oeffnung h verschliesst man mit einem Stopfen, in den ein kleines nicht zu dünnes Glasröhrchen gesteckt ist, weil sonst bei starkem Kochen der Wasserdampf Wasser mit herausreissen würde.

Alsdann verbindet man die Abflussröhre g mit einem Gummischlauch, der in ein untergesetztes Gefäss hängt und lässt durch u tropfenweise Wasser zufliessen; ähnlich so wie bei den Wasserbädern.

Durch untergesetzte Gasflammen (am besten 2—3, ähnlich wie bei den Verbrennungsöfen) erwärmt man alsdann den Apparat, so dass das Wasser in dem Reservoir, wie auch in den Doppeltrichtern zum Kochen gelangt.

Man setzt nun die Glastrichter mit den darin befindlichen Niederschlägen in die Doppeltrichter ein.

Ist das Wasser gehörig zum Kochen gekommen, so werden in kurzer Zeit die Niederschläge trocken sein, denn sie erhalten die nöthige Wärme einmal von unten durch das Sandbad, und zweitens von neben durch die Doppeltrichter, die ja hier nichts anderes als ein Wasserbad sind.

Der ganze Apparat steht auf Füssen.

Die Grösse des Apparates, sowie die der Trichter und deren Anzahl richtet sich nach dem Belieben.

Ich will hier noch die Grösse meines Apparates angeben, der nur leider etwas zu gross ausgefallen ist, da man die Doppeltrichter ganz nahe an einander setzen kann, während bei meinem Apparat deren Abstand etwas zu gross ist.

Die Grösse der Doppeltrichter richtete ich ausserdem noch nach den

Glastrichtern, welche man gewöhnlich bei quantitativen Analysen in Anwendung bringt.

Höhe des Kastens 9 Centimeter, Länge des Kastens 30 Centimeter, Breite des Kastens 19,5 Centimeter.

Durchmesser der Trichter: 1 = 8 Centimeter; 2; 3; 4 = 7 Centimeter; 5; 6 = 6 Centimeter.

Entfernung der sich gegenüberstehenden Trichter von ihrem Mittelpunkte aus: 12 Centimeter.

Dicke der Wandungen der Trichter: 1—1,5 Centimeter.

Die Trichter ragen 1,5 Centimeter unter den Deckel in den Kasten hinein; die Trichteröffnungen unten betragen: 2 Centimeter.

Länge des inneren Theils des Deckels: 30 Centimeter, Länge des Reservoirs 29 Centimeter, Höhe des Reservoirs 3,7 Centimeter, Breite des Reservoirs 6,5 Centimeter.

Höhen der äusseren Theile der Trichterformen 1 = 6 Centimeter; 2; 3; 4 = 5 Centimeter; 5; 6 = 4,5 Centimeter.

Durchmesser der Oeffnungen, in denen die Trichter sitzen: 4,5 Centimeter.

Abstand des oberen Theils des Reservoirs von dem Deckel: 2,3 Centimeter.

Breite des flachen Bodens des Kastens: 9 Centimeter.

Höhe des aufstehenden Randes des Bodens: 1,3 Centimeter.

Analytische Mittheilungen.

Von

H. Hübner.

I. Bestimmung des Jods bei Gegenwart von Chlor durch salpetersaures Thalliumoxydul.

Da man kein besonders einfaches Verfahren hat, um Jod und Chlor von einander zu trennen, wenn man nicht über salpetersaures Palladiumoxydul verfügt, so wird die hier angegebene Gewichts-Analyse häufig Anwendung finden können.

Herr G. Spezia hat bereits früher auf meine Veranlassung in den «Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften und der

G. A. Universität zu Göttingen» 1872, 391 (3. Aug.) nachfolgende Mittheilungen veröffentlicht.

Die Trennung des Jods vom Chlor durch Thalliumlösung gründet sich darauf, dass das Thalliumjodür in kaltem Wasser und Salpeterlösung fast ganz unlöslich, das Thalliumchlorür aber in viel Wasser und Salpeterlösung löslich ist.

Die Ausführung der Bestimmung ist folgende:

Jod und Chlor sind zunächst an Alkalimetall zu binden. Man stellt dann eine neutrale, verdünnte, kalte Lösung her und versetzt diese mit einer gesättigten, neutralen, salpetersauren Thalliumoxydullösung ($N\Theta_3Tl$), unter starkem Umrühren, bis eben ein nur vorübergehend auftretender Niederschlag, bei wiederholter Prüfung, nicht wie der erste bleibende Niederschlag gelb sondern weiss erscheint.

Diese Erscheinung ist sehr leicht zu beobachten.

Es ist anzurathen die Thalliumlösung aus einer Bürette ausfliessen zu lassen, um sie tropfenweise zugiessen zu können. Sollte der weisse Chlorthalliumniederschlag nicht beim Umrühren sogleich verschwinden, so ist er durch einen kleinen Wasserzusatz leicht zu beseitigen. Eine sehr grosse Menge Wasser darf man nicht zugeben, da sonst etwas Jodthallium gelöst wird. Doch kann man sich innerhalb ziemlich weiter Grenzen bewegen.

Man lässt dann die Flüssigkeit mit dem Niederschlag 8—12 Stunden an einem kalten Ort stehen, giesst sie klar durch ein gewogenes Filter ab, wäscht dasselbe aus, um später nicht zu viel Wasser durch den Niederschlag gehen zu lassen, und spritzt darauf den gelben Niederschlag mit Wasser auf das Filter, worauf man ihn mit wenig Wasser 3—4 mal auswäscht und dann bei 100^0 trocknet.

Das Jod wird aus der gefundenen Menge Thalliumjodür berechnet. Im Filtrat wird das Chlor mit Silberlösung, als Chlorsilber bestimmt.

Es wurde dies Verfahren durch die folgenden Analysen verschiedener Mischungen von Jodkalium und Chlorkalium geprüft.

Bei den ersten beiden Bestimmungen ist ganz reines Jodkalium und Chlorkalium verwendet worden. Bei den späteren Analysen sogen. reines käufliches Jodkalium, welches nicht ganz rein war. Diese weniger genauen Zahlen sollen hier auch angeführt werden, um zu zeigen, dass kein Zufall die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen in den ersten Analysen herbeigeführt hat.

		Berechnet.	Gefunden.	Unterschied.
1.	Cl K = 0,8197 Grm.	Cl = 45,86	45,70	— 0,16
	J K = 0,0309	J = 2,77	2,77	— 0,00
	0,8506	K = 51,37		
		100,00		

(Tl J = 0,0615; Ag Cl = 1,572)

		Berechnet.	Gefunden.	Unterschied.
2.	Cl K = 0,0782 Grm.	Cl = 4,05	4,23	+ 0,18
	J K = 0,8398	J = 69,95	69,71	— 0,24
	0,9180	K = 26,00		
		100,00		

(Tl J = 1,668; Ag Cl = 0,157)

		Berechnet.	Gefunden.	Unterschied.
I.	K Cl = 0,35 Grm.	Cl = 15,53	15,93	+ 0,40
	K J = 0,7215	J = 51,51	51,31	— 1,20
		K = 32,96 (in der Wärme gefällt)		
		100,00		
II.	K Cl = 0,683 Grm.	Cl = 26,22	25,99	— 0,23
	K J = 0,556	J = 34,34	33,90	— 0,44
	1,239	K = 39,44		
		100,00		
III.	K Cl = 0,6185 Grm.	Cl = 43,70	43,08	— 0,62
	K J = 0,055	J = 6,25	5,69	— 0,56
	0,6735	K = 50,05		
		100,00		
IV.	K Cl = 0,6745 Grm.	Cl = 45,53	45,44	— 0,09
	K J = 0,0305	J = 3,31	2,99	— 0,32
	0,7050	K = 51,16		
		100,00		
V.	K Cl = 0,972 Grm.	Cl = 45,82	45,67	— 0,15
	K J = 0,0375	J = 2,84	2,52	— 0,32
	1,0095	K = 51,34		
		100,00		

		Berechnet.	Gefunden.	Unterschied.
VI.	K Cl = 0,123 Grm.	Cl = 3,48	3,60	+ 0,12
	K J = 1,5565	J = 70,86	70,77	— 0,09
	1,6795	K = 25,66		
		100,00		
VII.	K Cl = 0,049 Grm.	Cl = 1,99	2,41	+ 0,42
	K J = 1,110	J = 73,25	72,83	— 0,42
	1,159	K = 44,76		
		100,00		
VIII.	K Cl = 0,768 Grm.	Cl = 46,60	46.62	+ 0,02
	K J = 0,0162	J = 1,58	1,18	— 0,40
		K = 51,82		
		100,00.		

Da das Thallium jetzt ziemlich leicht und reichlich zu haben ist, so wird die Anwendung dieses einfachen Verfahrens nicht an Thalliummangel scheitern.

Das Thallium kann natürlich zum grössten Theil aus dem Tl J und Tl Cl sehr leicht wiedergewonnen werden. Es erscheint am einfachsten, das geschmolzene Chlor- oder Brom- oder Jod-Thallium mit Salzsäure zu übergiessen und dann durch ein Stück Zink das Thallium abzuscheiden.

Endlich sollen hier noch zwei Analysen aufgeführt werden, die Herr F. Frerichs ausgeführt hat, leider ebenfalls nicht mit ganz reinem Jodkalium, da sich dasselbe nicht schnell durch Krystallisation von ganz kleinen Mengen Chlorkalium (oder Bromkalium) trennen liess.

	Gefunden.	Berechnet.
1. K Cl = 0,2533 Grm.		
K J = 0,7988 Grm.		
gaben Tl J = 1,5465 Grm. d. h. 0,5934 Grm. J =	56,4 %	56,8 %
2. K Cl = 0,2846 Grm.		
K J = 0,0284 Grm.		
gaben Tl J = 0,0516 Grm. d. h. 0,0198 Grm. J =	6,33 %	6,93 %

II. Bestimmung des Jods bei Gegenwart von Brom durch salpetersaures Thalliumoxydul.

Es ist Herrn Frerichs gelungen, genau nach dem Verfahren von Herrn Spezia, auch das Jod vom Brom zu trennen.

Käufliches Jodkalium und Bromnatrium wurden, um fremde Bestandtheile zu entfernen, zweimal umkrystallisirt. Von den so erhaltenen reinen Salzen wurden dann kleine Mengen bei 110⁰ getrocknet und gewogen.

	Gefunden.	Berechnet.
1. Na Br = 0,2172 Grm.		
K J = 0,0200 Grm.		
gaben Tl J = 0,0376 Grm. d. h. 0,0144 Grm. J =	6,07 %	6,40 %

Der Verlust, welcher bei dieser Bestimmung sich zeigt, konnte aus der Unreinheit des verwendeten Jodkaliums entspringen. Das Jodkalium wurde daher noch einmal umkrystallisirt und zur folgenden Analyse verwendet.

	Gefunden.	Berechnet.
2. Na Br = 0,2016 Grm. und K J = 0,0304 Grm. gaben		
Ag Br = 0,3696 Grm. d. h. 0,1573 Grm. Br =	67,80 %	67,45 %
Tl J = 0,0601 Grm. d. h. 0,02306 Grm. J =	9,939 %	10,00 %

Um das in dieser letzten Analyse verwendete Jodkalium auf seine Reinheit zu prüfen, wurde es einer Analyse unterworfen:

	Gefunden.	Berechnet.
0,1852 Grm. K J gaben		
Ag J = 0,2601 Grm. d. h. 0,1405 Grm. J =	75,86 %	76,45 %

Aus dem Verluste bei der sehr sorgfältig ausgeführten Bestimmung, bei der das Jod als Jodsilber auf einem gewogenen Filter bestimmt wurde, muss auch noch hier auf eine sehr kleine Verunreinigung des Jodkaliums geschlossen werden.

Um nun den dadurch entstandenen Fehler in der zweiten Analyse zu beseitigen, wurde nach den eben gefundenen Werthen eine Berichtigung nach der Gleichung

$$\frac{x}{0{,}02306} = \frac{0{,}1416}{0{,}1405}$$

vorgenommen. Daher:

	Gefunden.	Berechnet.
0,2016 Grm. Na Br u. 0,0304 Grm. K J gaben		
Ag Br d. h. 0,1573 Grm. Br =	67,80 %	67,45 %
Tl J d. h. 0,02324 Grm. J =	10,01 %	10,00 %

Das Jod in der verwendeten Mischung ist also bis auf 0,01 % genau bestimmt worden.

III. Bestimmung des Jods bei Gegenwart von Brom durch salpetersaures Bleioxyd.

Auch das salpetersaure Bleioxyd lässt sich benutzen zur Bestimmung des Jods bei Gegenwart von Brom, wie Herr Frerichs gefunden hat, aber nur unter Berücksichtigung folgender Umstände, die das Verfahren nicht sehr empfehlen.

Abgewogene Mengen von trockenem Bromnatrium und Jodkalium wurden in wenig (15—20 CC.) Wasser gelöst und unter stetem Rühren erst eine gesättigte und dann eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd in ganz kleinen Mengen zugefügt. Anfangs entsteht ein gelber Niederschlag, der sich bald zu Boden setzt. Bei weiterem Zusatz des Bleisalzes tritt ein Zeitpunkt ein, in dem der entstehende Niederschlag eine weisse Farbe annimmt, ein Beweis dafür, dass alles Jod gefällt ist. Bei weiterem Zusatz würde nur Bromblei entstehen. Da dieses aber der Bestimmung hinderlich ist, so wird ein überflüssiger Zusatz des Bleisalzes vermieden. Der Nachtheil, welcher aus der Gegenwart einer grösseren Menge von Bromblei entspringt, besteht darin, dass man zur Lösung desselben eine grosse Menge Wasser gebraucht, wodurch zugleich eine geringe Menge Jodblei gelöst wird. Ueberhaupt hat man sich zu hüten bei diesem Verfahren viel Wasser zu verwenden.

Die Grenzen, in denen man sich zu bewegen hat, sind viel enger gezogen, als bei der Bestimmung durch salpetersaures Thalliumoxydul.

Man lässt bei diesen Bestimmungen den Niederschlag 12—18 Stunden in der ganz kalten Flüssigkeit liegen, bringt ihn dann auf ein gewogenes Filter und trocknet ihn bei 110°.

	Gefunden.	Berechnet.
I. NaBr 0,1708 Grm. und		
K J 0,0284 Grm. gaben		
PbJ_2 = 0,0398 Grm. d. h. 0,0219 Grm. J =	10,99 %	10,89 %
II. NaBr 0,3135 Grm. und		
K J 0,0285 Grm. gaben		
PbJ_2 = 0,0404 Grm. d. h. 0,0223 Grm. J =	6,52 %	6,40 %

Jod und Chlor können durch salpetersaures Bleioxyd nicht getrennt werden, da das Jodblei in Wasser, bei Gegenwart von Chlorblei und Salpeter, zu löslich erschien. Mehrere Bestimmungen ergaben einen Verlust an Jod von $2^1/_2$—3 %. Bei Zusatz von Alkohol wurde dagegen viel Chlorblei mit dem Jodblei gefällt.

Göttingen, im November 1872.

Zur Elementar-Analyse.

Von

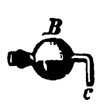
Julius Löwe.

Unter obiger Aufschrift brachte ich bereits im Band 9, Seite 216 dieser Zeitschrift eine Mittheilung, welche ich durch nachstehenden kurzen Beitrag vervollständigen möchte. Es wurde daselbst angegeben, dass das eine Ende der Verbrennungsröhre, welches mit den Absorptions-Apparaten in Verbindung steht, zu einer nicht zu dünnen offenen Spitze ausgezogen ist und dass letztere mittelst eines auf sie aufgeschobenen Kautschukstopfens in die Kugel eines eigens hierzu geformten Chlorcalcium-Apparates luftdicht eingelassen werden kann. Statt der Kugel auf Figur 4 daselbst, welche an dem Chlorcalciumrohre angeschmolzen, habe ich eine fernere Abänderung getroffen, welche den Apparat für den Gebrauch in mancher Hinsicht schicklicher macht und seine Zusammenstellung erleichtert. Zur Chlorcalciumröhre nehme ich jetzt eine einfache nicht zu weite U-förmig gebogene Röhre, deren innere Wandungen vor der Füllung mit einer ganz dünnen Talgschichte in der Art überzogen werden, dass man mit einem schwach betalgten Leinwandpfropfen über die Flächen hinstreicht und mit einem zweiten unbetalgten den Ueberschuss davon entfernt. Durch diese Manipulation soll ein Anhaften des durch das Verbrennungswasser zerfliessenden Chlorcalciums verhindert und den durchstreichenden Gasen ein offener Kanal in allen Fällen gesichert bleiben, denn manchmal kommt es vor, dass die obersten Stückchen der Füllung zerfliessen, die Wandungen bekleiden und so einen fest sitzenden Pfropfen bilden, welcher den Gasen keinen Durchlass gestattet. Da dieser Missstand sich manchmal während der Verbrennung, meist jedoch von einer Operation zur andern einstellt, so ist man mitunter genöthigt, die zusammengefügten gewogenen Apparate zu lösen, um mit beendeten Arbeiten wieder zu beginnen. Die angedeutete Vorsicht sichert mit Erfolg vor jenen Uebelständen. Die so behandelte Röhre wird darauf mit Stückchen von Chlorcalcium gefüllt und dieses an beiden Schenkeln mit einer kurzen Lage von Watte bedeckt. Das Ende a der Röhre Fig. 28 wird geschlossen mit einem guten Kautschukstopfen von einfacher Durchbohrung, durch dessen Mitte eine unten und oben offene starke Glasröhre geht, welche unter dem Stopfen endet und ausserhalb wenige Linien ihn überragt. Ueber den hervorstehenden Theil dieser wird ein starkes doppelt so langes Stück Kautschukrohr dicht

Fig. 28.



Fig. 29.



bis zur Fläche des Stopfens geschoben. In den nicht ausgefüllten offenen Theil dieses Kautschukrohrstücks wird die Kugel B (Fig. 29) bei c bis zur ersten Röhre eingelassen. Durch diese Anordnung bekommt der Apparat eine grössere Beweglichkeit und gibt minder der Befürchtung Raum, dass beim Eindrehen der Kugel in die Verbrennungsröhre ein Zerbrechen stattfindet; allein auch noch weitere Vortheile sind mit dieser Zusammenstellung verbunden. Die Kugel B wird gefüllt nicht ganz bis zur Hälfte mit groben Stückchen Chlorcalciums, damit alles durch die Verbrennung gebildete Wasser in ihr aufgesogen wird. Dadurch erreicht man ein vollständiges Austrocknen der Spitze der Verbrennungsröhre, so dass man nach der Verbrennung selten mit Sprengkohle das condensirte Wasser weiter zu treiben hat, da ein kleiner Antheil desselben immer beim Verdrängen des Sauerstoffs mittelst Luft noch während dieser Zeit aufgenommen wird. Aber noch weiter wird durch diese Aenderung bezweckt, dass das Chlorcalcium der U-förmigen Röhre eigentlich nur zum Trocknen der Gase dient, für viele Analysen intact bleibt und eine Erneuerung oder Umfüllung ihres Inhaltes für sehr lange Zeit vermieden werden kann.

Nach 6—8 Analysen hat man nur das Chlorcalcium der Kugel zu erneuern, eine Operation, welche wenig Zeit in Anspruch nimmt. Das Chlorcalciumrohr kann nach dieser Einrichtung leicht etwas enger genommen werden, wodurch sein Gewicht herabgedrückt wird, so dass es selten mit ganzer Füllung und Verschluss 60 Grm. erreicht. Die Bestimmung des Wassers resp. Wasserstoffs liefert hiernach sehr befriedigende fast übereinstimmende Resultate. Das Ende b der U-förmigen Chlorcalciumröhre ist ebenfalls mit einem Kautschukstopfen von einfacher Durchbohrung geschlossen, durch dessen Mitte eine knieförmige Glasröhre geht, deren äusseres Ende mittelst eines Kautschukrohres mit dem Kugel-Apparate in Verbindung steht oder, ausser Thätigkeit, mit einem massiven feinen Glasstopfen verschlossen ist.

Bei dem Chlorcalcium-Apparat, mag er nun wie im vorliegenden Falle mit zwei, oder wie bei den früheren Apparaten mit einem Stopfenverschluss versehen sein, ist gerade auf diesen luftdichten Verschluss die grösste Aufmerksamkeit zu richten, denn gerade von ihm hängen oft die Schwankungen in dem ermittelten Gewichte der bestimmten Kohlensäure ab,

wenn auch sonst die ganze Verbrennung einen regelmässigen Verlauf nahm. Meist ist man versucht anzunehmen, die Lauge des Kugel-Apparates sei nicht mehr stark genug, das Gas zu schnell durchpassirt u. dergl. mehr, allein alle diese Einwürfe sind oft nicht stichhaltig und nur zu häufig bin ich bei Versuchen auf den permanenten mangelhaften Verschluss verwiesen worden, denn es ist ja begreiflich, dass beim Zusammenfügen und Auseinandernehmen der Apparat bei Beginn und bei Beendigung der Verbrennung, ferner beim Aufhängen des Chlorcalcium-Apparates an der Wage etc. etc. eine Lockerung des Stopfenverschlusses, wenn sie auch noch so gering, immerhin eintreten kann. Findet eine solche auch nur in kleinstem Maasse statt, so ist die Möglichkeit für eine Diffusion der Kohlensäure gegeben, unterstützt durch den Druck, den die Füllung des Kali-Apparates den durchpassirenden Gasen entgegenstellt. Dieser Gefahr vorzubeugen durch Wahl von Korkstopfen und eine Umhüllung derselben mit Siegellack gelingt nur zum Theile, insoferne der Siegellack durch seine Sprödigkeit beim Gebrauche gerne abblättert oder selbst rissig wird und ein Verschluss dieser Art dann durch die Porosität des Korkes bei Gasen leicht neue Gefahren bringt. Ich bin deshalb bei dem Verschlusse durch gute Kautschukstopfen stehen geblieben; um jedoch der Befürchtung ihrer Lockerung während der Manipulationen vorzubeugen, überziehe ich dieselben da, wo sie die Glaswände berühren und die Glasröhren durch ihre Durchbohrung gehen, mit einer 30—36° C. warmen Auflösung von 1 Thl. Gelatine in 4 Thln. Wasser. Nach längerem Austrocknen bildet sich dadurch ein ausgezeichneter Verschluss, der selbst in dünnen Schichten, wie er hier aufgetragen wird, keine Diffusion gestattet, nicht abspringt während des Gebrauches der Apparate und ein Festhalten der Stopfen und Röhren in ihrem Lager vermittelt. Mit Anwendung dieser Verdichtung sind mir bei den Analysen nie grössere Schwankungen im Gehalte des Kohlenstoffs bei ein und derselben Substanz vorgekommen, als sie in der Natur der Sache begründet sind. Ferner hat genannter Verschluss auch keinen Nachtheil für das Oeffnen der Röhren, wenn vielleicht eine Umfüllung derselben erfolgen soll, denn man darf die mit Gelatine dünn überzogenen Stellen nur mit feuchtem Fliesspapier umlegen, um ein schnelles Aufquellen der Substanz herbeizuführen, worauf sie leicht zu entfernen ist.

Beim Kugel-Apparate hat sich die seiner Zeit empfohlene Füllung mit Kalilauge, bereitet aus 1 Thl. festem Stangenkali und 1 Thl. Wasser, als in jeder Beziehung zuverlässig und brauchbar in der Anwendung

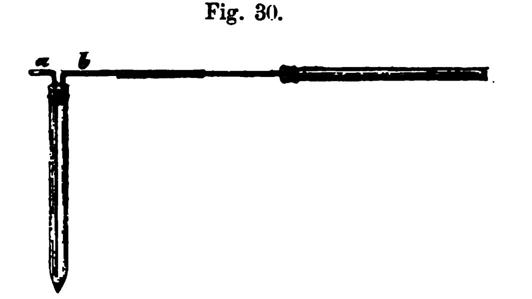
erwiesen. Das diesem Apparate beigefügte Gläschen, welches die Bestimmung hat, die durch die Lauge passirten beiden Gase, als Sauerstoff und Luft, zu trocknen, fülle ich mit kleinen Stückchen wasserfreier Phosphorsäure, da diese Substanz selbst in kleiner Menge nach Fresenius weit vollständiger austrocknet, als Stückchen von festem Aetzkali u. dgl. Der Stopfen, welcher dieses Gläschen verschliesst, ist ebenfalls an angeführten Stellen mit Gelatine verdichtet. Ungeachtet der Concentration der Lauge beobachtet man doch nach einer grösseren Anzahl von Analysen ein Feuchtwerden der Trockensubstanz, so, dass sich die Einschaltung dieses Apparates immerhin hier empfiehlt, wennschon die abgedunstete Feuchtigkeitsmenge bei einer einzelnen Analyse sehr gering sein muss.

Zum Einlegen des Verbrennungsrohres wurden von Herrn Häfnermeister Hoffmann dahier nach vorgelegtem Muster sehr geeignete und gut gebrannte Thonrinnen angefertigt, welche in der Masse nicht zu stark und doch nicht leicht zerbrechlich sind und von welchen mir nach sehr häufigem Gebrauche bis jetzt keines beim Beginne des Erhitzens oder während der Operation gesprungen ist. Ein kreisrundes central ausgeschnittenes Scheibchen von ähnlicher Masse wird auf die Spitze der Verbrennungsröhre geschoben und zwar vor den Stopfen, welcher die Kugelmündung des Chlorcalcium-Apparates verschliesst und durch Eisendraht an dem Ofen befestigt. Dasselbe hat den Zweck den genannten Stopfen vor der strahlenden Wärme zu schützen.

Noch einen weiteren Punkt möchte ich bei der Verbrennung mittelst Sauerstoffgases, also bei offenen Verbrennungsröhren, hier zur Sprache bringen. Wenn man nämlich die organische Substanz im Platinschiffchen unter einem Strome von Sauerstoffgas verbrennt, so kann man annehmen, dass der stets nachströmende Sauerstoff die durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure nach den Absorptions-Apparaten hin verdrängt oder vor sich herschiebt. Ist es jedoch nicht auch wahrscheinlich, dass eine Diffusion mit der zuströmenden Sauerstoffmenge deren ganzer Bahn entlang rückwärts eintritt? Nach den Diffusionserscheinungen lässt sich darüber kaum ein Zweifel hegen, wenn auch Maass und Zeit hier minder zuverlässig sich angeben lassen. Dieses vorausgesetzt könnte allerdings Kohlensäure bis zu dem Systeme der Röhren gelangen, welche die Bestimmung tragen das zuströmende Sauerstoffgas vor dessen Eintritt in die Verbrennungsröhre zu trocknen. Da nun zu deren Füllung auch theilweise festes Aetzkali, Natronkalk u. dgl. benutzt wird, die erste Waschflasche nach dem Gasometer sogar Lauge enthält, um das meist über

kohlensäurehaltigem Wasser stehende Sauerstoffgas des Gasometers von Kohlensäure zu befreien, so zählte hier bei Geltung der Diffusion eine theilweise Absorption und somit ein Verlust der durch den Act der Verbrennung gebildeten Kohlensäure nicht gerade zu den Unmöglichkeiten. Um diesen etwaigen Verlust auf das kleinste Maass zurückzuführen, bringe ich vor den Stopfen, welcher den nicht ausgezogenen Theil der Verbrennungsröhre schliesst und bei welchem das Platinschiffchen eingeschoben wird, ein unten spitz ausgezogenes Röhrchen aus starkem Glase, wie aus Zeichnung Fig. 30 ersichtlich, an. Die Röhre a steht mit einem Stücke dicken Kautschukschlauches mit den angeführten vorgeschobenen Trockenröhren in Verbindung und geht am anderen Theile weiter durch einen doppelt durchbohrten Stopfen bis nahe zu der Spitze dieses genannten Gläschens. In dieser Spitze befinden sich einige Tropfen Quecksilber, in welches letztere die selbst zu einer nicht zu dünnen Spitze ausgezogene Glasröhre mündet, so, dass hier ein Quecksilberabschluss entsteht, welcher jedoch durch die Menge des Quecksilbers dem zuströmenden Sauerstoffgase nur einen geringen Druck entgegenstellen darf *). Eine zweite knieförmig gebogene und unter dem Stopfen endende Röhre b füllt die zweite Durchbohrung des Stopfens aus und steht mittelst eines Stückes Kautschukschlauches mit der anderen Glasröhre in Verbindung, welche durch die einfache Durchbohrung des Kautschukstopfens geht, der zum Verschlusse der Verbrennungsröhre dient. Durch in gleicher Art aufgetragene Gelatinelösung ist hier ebenfalls luftdichter Verschluss gesichert.

Fig. 30.



Es ist wesentlich, dass die hier zur Aufstellung gelangenden Apparate nicht allzu complicirt sind, damit nicht der erstrebte Zweck nach anderer Richtung wieder in Frage gestellt wird. Kaum dürfte dieser Vorwurf die hier in Vorschlag gebrachten Abänderungen treffen, denn sie alle

*) Aus demselben Grunde lasse ich in meinem Laboratorium schon seit längerer Zeit ein enges, einige Tropfen Quecksilber enthaltendes U-Röhrchen an betreffender Stelle einschalten. R. F.

alteriren die leichte und schnelle Ausführung der Arbeit nicht und gewähren nur Sicherheit für die Genauigkeit des zu erlangenden Resultates, was sicherlich von nicht geringem Werthe, wenn die Analyse in dem einen oder anderen Falle die Entscheidung geben soll. Nur möchte ich noch schliesslich bei der Ausführung der Verbrennung einer zu beachtenden Vorsicht gedenken. Ein nicht dichter Verschluss kann nämlich nach allen gegebenen Einzelheiten nur an zwei Stellen, nämlich an den beweglichen Stopfen, sich noch einfinden, also da, wo der Chlorcalcium-Apparat auf die Spitze der Verbrennungsröhre gesetzt wird oder da, wo am entgegengesetzten Ende derselben der Verschluss erfolgt. Um auch für den dichten Abschluss hier Sicherheit zu erlangen, bevor man mit der Verbrennung beginnt, verfährt man in der Art, dass man erst den Chlorcalcium-Apparat an der Verbrennungsröhre befestigt, die Glasröhre des anderen Schenkels b hingegen noch verschlossen lässt; darauf schiebt man das gewogene Platinschiffchen in die Röhre und dreht diesen zweiten Stopfen hier dicht ein. Oeffnet man nun um Weniges den Hahn des Luft-Gasometers, so darf bei einem dichten Verschluss keine dauernde Circulation der Luft stattfinden, im anderen Falle ist der Hahn zu schliessen und ein festeres Anpressen an dem einen oder anderen Ende zu bewerkstelligen, bis der Apparat die Probe aushält. Ist dieses der Fall, so löst man, bei geschlossenem Hahn des Luft-Gasometers, behutsam den Verschluss der Chlorcalciumröhre, damit die leichte Luftspannung, die entstanden, nur langsam sich ausgleicht, weil sonst etwas Kupferoxyd in die Kugel des Chlorcalcium-Apparates geschleudert werden kann, welcher Missstand sich jedoch auch dann nicht einstellt, wenn die Füllung der Verbrennungsröhre nach den Regeln erfolgt ist und mehr grobe Stückchen des Oxydes die Platinnetze umgeben. Darauf setzt man erst den Kugel-Apparat an, bei welchem der dichte Verschluss mit der Kautschuk-Ligatur leicht und sicher zu bewerkstelligen, und legt weiter die Trockenröhre vor, welche den letzteren von der äusseren Luft abschliesst u. s. w. Man kann auch diese Prüfung des dichten Verschlusses am ganzen Apparaten-Systeme mittelst eines Aspirators am entgegengesetzten Ende ausführen, allein minder bequem und sicher, als wie vorgeschlagen und dann ist es immer rathsam den Kugel-Apparat von der Prüfung ferne zu halten, indem sein Inhalt leicht aufspritzt, wenn nicht grosse Vorsicht obwaltet.

Frankfurt a. M., November 1872.

Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung eines im käuflichen Chloroform vorkommenden Alkoholgehalts.

Von

Dr. **A. C. Oudemans jr.**

Im Anschluss an eine kürzlich in dieser Zeitschrift **11**, 287, von mir veröffentlichte Notiz, theile ich eine einfache Methode mit, den Gehalt an Alkohol in einem käuflichen Chloroform quantitativ zu bestimmen. Ich habe sie wiederholt geprüft und als sehr praktisch befunden.

Man bringt in einen Glaskolben etwa 10—15 Grm. des Chloroforms (7—10 CC.), schüttet dazu einen Ueberschuss von trocknem, reinem Cinchonin, lässt das Gefäss eine Stunde unter öfterem Umschütteln in einem Wasserbade von 17° C., filtrirt dann die Flüssigkeit in einen Kolben ab und bedeckt dabei den Trichter mit einer Glasplatte.

Von dem Filtrat misst man mit einer sorgfältig kalibrirten Pipette 5 CC. ab, bringt den Inhalt in eine kleine tarirte Schale, verdampft auf einem Wasserbade zur Trockne und bestimmt durch Wägung den Rückstand.

Dieser ist verschieden nach der grösseren oder kleineren Menge des dem Chloroform beigemischten Alkohols, wie sich aus folgender Tabelle ersehen lässt.

Alkohol-Gehalt des Chloroforms in Gewichtsprocenten.	Rückstand für 5 CC. der Lösung (bei 17° C. gemessen).	Differenz.
0 % C_2H_6O	21 Milligramme	
1 „ „	67 „	46
2 „ „	111 „	44
3 „ „	152 „	41
4 „ „	190 „	38
5 „ „	226 „	36
6 „ „	260 „	34
7 „ „	290 „	30
8 „ „	318 „	28
9 „ „	343 „	25
10 „ „	366 „	23

Obige Zahlen sind durch directe Versuche bestimmt, und dabei ist also die Contraction, welche bei Vermischung von Alkohol und Chloroform stattfindet, in Betracht gezogen.

Ich erlaube mir hier jetzt noch eine andere Tabelle mitzutheilen, woraus man ersehen kann wieviel Cinchonin von einem bestimmten Gewicht der Mischung aus Chloroform und Alkohol gelöst wird.

Alkohol-Gehalt des Chloroforms in Gewichtsprocenten.	Gelöstes Cinchonin in Gewichtsprocenten (bei 17° C.) Gewicht des Lösungsmittels = 100.	Differenz.
0 % C_2H_6O	0,28	
1 " "	0,90	62
2 " "	1,46	56
3 " "	1,99	53
4 " "	2,49	50
5 " "	2,96	47
6 " "	3,39	43
7 " "	3,79	40
8 " "	4,15	36
9 " "	4,48	33
10 " "	4,76	28

Das zu dem Versuch dienende Cinchonin bereitet man sich am besten durch Präcipitiren einer schwach weingeistigen Lösung eines reinen Cinchoninsalzes mit Ammoniak. So hat man ein sehr lockeres Haufwerk von mikroskopischen Krystallen, die sich verhältnissmässig schnell in der zu untersuchenden Flüssigkeit lösen.

Delft, 3. November 1872.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

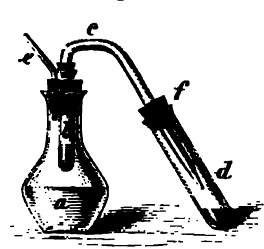
Nachweisung von Schwefelkohlenstoff in ätherischem Senföle.

Von

Dr. E. Luck.

Ueber diesen Gegenstand findet man in pharmazeutischen und pharmakologischen Werken überall nur die eine Methode angegeben, welche darin besteht, dass man das zu prüfende Senföl mit etwa dem 10fachen Volum englischer Schwefelsäure schüttelt. Reines Senföl soll eine klare Mischung geben, während mit Schwefelkohlenstoff verfälschtes Oel trüb wird.

Fig. 31.



Diese Thatsachen entsprechen zwar vollkommen der Wahrheit, wenn man von dem chemisch-reinen Senföl ausgeht, aber das Trübwerden beim Schütteln mit Schwefelsäure ist eben nur ein Beweis, dass ausser Schwefelcyanallyl noch eine andere Substanz vorhanden ist.

Es existiren noch eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten, welche mit Senföl mischbar, dagegen in concentrirter Schwefelsäure nicht löslich sind, und daher, wenn sie dem Senföl zugesetzt sind, ein Trübwerden beim Schütteln mit Schwefelsäure bewirken. Als solche nenne ich z. B. Chloroform, Petroleum, Benzin und viele andere Kohlenwasserstoffe.

Aber auch das nicht absichtlich verfälschte Senföl enthält sehr häufig einen Körper, das Cyanallyl, in geringerer oder grösserer Menge, der sich aus dem reinen Senföl (Schwefelcyanallyl) unter Austritt von Schwefel, theils durch den Einfluss des Metalls der Destillirapparate, theils durch die lange dauernde Einwirkung von Wasser bildet, sich ebenfalls mit concentrirter Schwefelsäure nicht mischt, und daher eine Trübung beim Schütteln mit derselben veranlasst.

Unter diesen Umständen erschien es mir geboten eine andere, nicht zu Verwechslungen führende Prüfung des Senföls auf Schwefelkohlenstoff anzuwenden. Zu diesem Zwecke habe ich den grossen Unterschied in dem Siedepunkte des Schwefelkohlenstoffs (48° C.) und Senföls (151° C.), sowie das Verhalten des ersteren zu weingeistiger Kalilösung und die charakteristische Reaction des hierbei entstandenen xanthogensauren Kalis zu schwefelsaurem Kupferoxyd verwerthen zu können geglaubt. Das hierauf gegründete Verfahren ist Folgendes:

Das zu prüfende Senföl (etwa $^1/_2$—1 CC.) wird in einem kleinen Apparate, der aus der Zeichnung (Fig. 31; in $^1/_4$ der wirkl. Grösse) verständlich ist, kurze Zeit der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Das Kölbchen a enthält Wasser und einige Platinschnitzel, das Röhrchen b das zu prüfende Senföl, das als Vorlage dienende Röhrchen d einige Tropfen Wasser. Die Kühlröhre c wird mit einem schmalen Leinwandstreifen umwickelt, der durch kaltes Wasser nass gehalten wird. In den Kork f wird eine dünne Kerbe geschnitten, damit die ausgedehnte Luft entweichen kann, durch das enge Röhrchen e entweicht der Wasserdampf.

Nachdem das Wasser im Kölbchen a zum Kochen gebracht worden, sammeln sich schon bei einem Schwefelkohlenstoff-Gehalte von 4—6 % kleine Tröpfchen einer schweren Flüssigkeit in dem Rohre d. Bei einem viel geringeren Gehalte dagegen kann es vorkommen, dass sich nur im Rohre c einige kleine Tropfen an der Wandung hängend finden.

Im ersteren Falle hebt man den grössten Theil der kleinen Wassermenge in d mittelst zusammengedrehten Filtrirpapiers vorsichtig ab, setzt zum Inhalte des Röhrchens $1/2$—1 CC. einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol, säuert nach kurzer Einwirkung schwach mit Essigsäure an und fügt einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer zu. Bei Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff entsteht sogleich ein schön citronengelber Niederschlag von xanthogensaurem Kupferoxydul, der seine Farbe nicht ändert.

Haben sich in dem Röhrchen d keine sichtbaren Tröpfchen gesammelt, so spült man nach dem sofortigen Auseinandernehmen des Apparates das Rohr c sogleich mit weingeistiger Kalilösung aus und verfährt im Uebrigen wie vorher. Man wird, falls das Oel auch nur eine äusserst geringe Menge Schwefelkohlenstoff enthält, noch einen deutlichen gelben Niederschlag erhalten.

Wurde dasselbe Verfahren bei Senföl angewendet, welches vollkommen frei von Schwefelkohlenstoff war, so zeigten sich zwar auch einige kleine Tröpfchen, welche im oberen Theil des Rohres c hingen, allein ihre Lösung in weingeistiger Kalilauge gab mit Kupfervitriol nur einen weisslichen Niederschlag, der wahrscheinlich Kupfercyanür ist, und von einem fast immer vorkommenden geringen Gehalte an Cyanallyl herrührt.

Die oben geschilderte Reaction auf Schwefelkohlenstoff ist ebenso charakteristisch als empfindlich, und da das dem Versuch unterworfene Senföl für jeden Gebrauch tauglich bleibt, eventuell noch gereinigt wird, so fällt der Vorwurf weg, dass durch das Verfahren zuviel des werthvollen Materials verbraucht werde.

Ueber die Bestimmung des Mangans auf gewichtsanalytischem Wege.

Von

R. Fresenius.

(Fortsetzung und Schluss von S. 298 dieses Jahrgangs.)

4. Durch Fällung als Manganhyperoxydhydrat nach Guyard *).

Bekanntlich hat Guyard auf die Fällbarkeit des Manganoxyduls durch übermangansaures Kali aus verdünnter schwach saurer Lösung, unter Erhitzen auf 80° C., eine maassanalytische, wie auch eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Mangans basirt. Die erstere ist bereits früher in meinem Laboratorium von Rud. Habich geprüft worden **), die letztere lässt eine nicht titrirte Lösung von übermangansaurem Kali zur Fällung verwenden.

Der erhaltene Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat wird ausgewaschen und durch Glühen in Manganoxyduloxyd übergeführt. $^3/_5$ desselben entsprechen alsdann dem Mangan, welches als Oxydul vorhanden war, nach der Gleichung $3\,MnCl + KO, Mn_2O_7 + 7\,HO = 5\,(MnO_2, HO) + KCl + 2\,HCl$.

Obgleich diese Methode wenig Verlockendes hat, weil es immer misslich ist, bei Fällung eines Elementes aus einer Lösung eine Verbindung desselben Elementes, und noch dazu eine so zersetzbare wie übermangansaures Kali, zu benutzen, so stellte ich doch, um das Verfahren kennen zu lernen, folgenden Versuch an:

0,5021 Grm. reines Manganoxyduloxyd wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Säure im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die verdünnte Lösung bei 80° C. so lange vorsichtig mit einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit eben ein wenig röthlich erschien. Nach dem Abfiltriren (wobei natürlich die geringe Menge des in Lösung befindlichen übermangansauren Kalis sich zersetzte) wurde der Niederschlag auf's Beste ausgewaschen, getrocknet und bis zu constantem Gewicht geglüht. Man erhielt nach Abzug der Filterasche 0,8571 Gramm. $^3/_5$ davon sind 0,5143. Somit wurden 0,5143 — 0,5021 = 0,0122 Grm. zu viel gefunden.

*) Chem. News 1863 Nr. 211, p. 292. — Diese Zeitschr. 3, p. 374.

**) Diese Zeitschr. 3, 474.

Dieser zu hohe Gehalt ist offenbar auch hier der Hauptsache nach auf Rechnung einer geringen Menge Alkali zu setzen, die — wie ich auf p. 297 dieses Jahrgangs gezeigt habe — das Hyperoxydhydrat so leicht zurückhält. Die Methode verdient also auch in dieser Hinsicht keine Empfehlung.

5. Durch Fällung des Mangans als oxalsaures Manganoxydul.

In der Abhandlung, in welcher W. Gibbs*) die Bestimmung des Nickels und Kobalts durch Fällung mit Oxalsäure unter Zusatz von Alkohol empfiehlt, spricht er auch davon, dass dieselbe Methode zur Fällung und Bestimmung des Mangans (und einiger anderer Metalle) sich eigne. — Die weitere Bestimmung des Mangans kann man entweder auf Titration der Oxalsäure im Niederschlag durch übermangansaures Kali, oder auf Glühen des Niederschlages bei Luftzutritt, wobei er in Manganoxyduloxyd übergeht, gründen.

Zur Prüfung dieses Vorschlags diente eine neutrale Manganchlorür-Lösung, welche nach 2 Mal ausgeführter Fällung mit Schwefelammonium, unter Berücksichtigung der im Filtrate gebliebenen Spuren, 0,6799 und 0,6789 im Mittel 0,6794 Grm. Manganoxydul in 50 CC. enthielt.

Je 50 CC. derselben wurden eingeengt, mit einer ganz concentrirten Lösung von Oxalsäure in genügendem Ueberschusse versetzt, dann etwa 200 CC. Spiritus von 96 Proc. Alkohol-Gehalt zugefügt und 12 Stunden stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit, aus welcher sich der Niederschlag des oxalsauren Manganoxyduls fest abgesetzt hatte, prüfte man zunächst, ob darin durch weiteren Alkohol-Zusatz oder durch weiteren Zusatz von Oxalsäure noch ein Niederschlag entstehe. Da die Flüssigkeit nach dem Zusatze beider Substanzen klar blieb, so filtrirte man die Niederschläge ab und wusch sie mit Weingeist aus, bis die zuletzt ablaufenden Mengen feuchtes Lackmuspapier nicht mehr rötheten.

Der Niederschlag der einen Probe lieferte, bis zu constantem Gewichte bei Luftzutritt geglüht, 0,7234 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,67285 Grm. Manganoxydul.

Filtrat und Waschwasser wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, mit Salzsäure und schwefliger Säure gelöst und die in der Lösung noch enthaltene Manganmenge durch Fällen mit kohlensaurem Natron bestimmt. Man erhielt noch eine 0,0074 Grm. Mn O entsprechende

*) Sillim. americ. Journ. [II.] **44**, 213. — Diese Zeitschr. **7**, 259.

Menge Oxyduloxyd. Somit wurde im Ganzen erhalten 0,67285 + 0,0074 = 0,68025 Grm.

Im Niederschlag der andern Probe wurde die Oxalsäure maassanalytisch mit übermangansaurem Kali bestimmt und auf diesem indirecten Wege ein Gehalt an Manganoxydul gefunden von 0,6737 Grm. Im Filtrate fand sich noch 0,0072 Grm., somit im Ganzen 0,6809 Grm.

Die Resultate beider Bestimmungen kommen somit, wenn man das im Niederschlage und im Filtrate enthaltene Manganoxydul zusammenrechnet, mit den aus den Bestimmungen als Schwefelmangan sich ergebenden fast völlig überein. Der erste — gewichtsanalytische — Versuch weicht von dem aus der Bestimmung als Mangansulfür abgeleiteten Gewichte nur um + 0,00085 Grm. ab.

Schlüsse:

1. Da das oxalsaure Manganoxydul auch bei Zusatz von sehr viel fast absolutem Weingeist nicht vollständig niederfällt, so kann die Methode das Mangan als oxalsaures Salz zu fällen, bei Bestimmungen, welche auf Genauigkeit Anspruch machen, nicht angewendet werden.

2. Vernachlässigt man bei den oben ausgeführten Bestimmungen die in dem Filtrate und Waschwasser gebliebenen Mengen Manganoxydul und berechnet das Mangan nur aus dem Niederschlage des Oxalats, so erhält man nicht ganz 99 Proc. des vorhandenen.

II. Bestimmung des Mangans als pyrophosphorsaures Manganoxydul, nach W. Gibbs*).

Diese Methode, welche der Bestimmung der Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia nachgebildet ist, wird ausgeführt, indem man die nicht zu verdünnte Lösung des Manganoxydulsalzes am besten in einer Platinschale mit einer weit grösseren Menge phosphorsauren Natrons versetzt, als zur Bildung von phosphorsaurem Manganoxydul erforderlich ist. Man löst alsdann den entstandenen weissen Niederschlag (der nach Heintz die Formel $3\,MnO, PO_5 + 7\,aq.$ hat) ohne ihn abfiltrirt zu haben, in Salzsäure, erhitzt zum beginnenden Sieden, fügt Ammon im Ueberschusse hinzu, erhält 10 bis 15 Minuten im Sieden, lässt den nun krystallinisch gewordenen, d. h. in phosphorsaures Ammon-Manganoxydul ($2\,MnO, NH_4O, PO_5 + 2\,aq.$) übergegangenen Niederschlag noch eine Stunde in der Flüssigkeit, welche man fast auf dem Siedepunkte erhält, filtrirt ab, wäscht —

*) Sillim. americ. Journal [II.] 44, 216. — Diese Zeitschr. 7, 101.

nach Gibbs — mit siedendem Wasser aus, glüht und wägt das erhaltene pyrophosphorsaure Manganoxydul ($2\,MnO, PO_5$).

Nach Gibbs ist das phosphorsaure Ammon-Manganoxydul in siedendem Wasser völlig unlöslich und die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ganz frei von Mangan.

Die Prüfung dieser Methode geschah in zwei Versuchsreihen, die zu verschiedener Zeit ausgeführt wurden.

Zur ersten diente eine Lösung von reinem Manganchlorür, in welchem folgende Gehalte an Manganoxydul in je 50 CC. gefunden worden waren:

Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul nach I. 1. (Seite 290 dieses Jahrgangs)	0,4784	Grm.
und	0,4781	«
Durch Bestimmung des Chlorgehaltes	0,4786	«
Durch Fällung als Mangansulfür und Glühen des Niederschlages mit Schwefel im Wasserstoffstrom	0,4773	«
Im Mittel . .	0,4781	«

In je 50 CC. wurde nun das Mangan 5 Mal als phosphorsaures Ammon-Manganoxydul nach obiger Vorschrift gefällt und bei den Versuchen a, b und c mit siedendem Wasser, bei d und e mit kaltem Wasser ausgewaschen.

a lieferte $2\,MnO, PO_5$	0,9522	Grm. entspr. MnO	0,4761	Grm.
b « « «	0,9500	« « «	0,4750	«
c « « «	0,9492	« « «	0,4746	«
		Mittel . .	0,4752	«
d lieferte $2\,MnO, PO_5$	0,9536	Grm. entspr. MnO	0,4768	«
e « « «	0,9542	« « «	0,4771	«
		Mittel . .	0,4769	«

Somit lieferten alle 5 Versuche einen etwas zu geringen Gehalt und zwar differiren die Versuche, bei denen siedendes Wasser zum Auswaschen angewandt worden war, um 0,4781 — 0,4752 = 0,0029 Grm., die, wobei kaltes Wasser angewandt worden war, um 0,4781 — 0,4769 = 0,0012 Grm.

Bei einer späteren Versuchsreihe wurden 50 CC. der Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul verwandt, welche S. 291 dieses Jahrgangs unter I. 1 besprochen wurde, und die nach der Bestimmung als Mangansulfür 0,4106, nach der als Manganoxyduloxyd 0,4112 Grm., somit im Mittel 0,4109 Grm. Manganoxydul enthielt.

Der Versuch wurde genau nach der Gibbs'schen Vorschrift ausgeführt und der Niederschlag also mit siedendem Wasser ausgewaschen. Um aber dessen Menge möglichst zu beschränken, bediente man sich beim Abfiltriren und Auswaschen der Saugpumpe.

Man erhielt 0,8197 Grm. 2 MnO, PO_5 entsprechend 0,4099 Grm. MnO. — Sonach beträgt bei diesem Versuche die Differenz nur 0,4109 — 0,4099 = 0,0010 Grm. MnO.

Als das Filtrat sammt dem Waschwasser zur Trockne verdampft worden war, konnte im Rückstande die fehlende geringe Manganmenge leicht nachgewiesen werden.

Da aus den vorstehenden Versuchen auf eine geringe Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Manganoxyduls in Wasser etc. geschlossen werden musste, so wurden, um die Löslichkeit der Verbindung in den betreffenden Flüssigkeiten genau kennen zu lernen, nachstehende Versuche gemacht.

a. Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Manganoxyduls in kaltem Wasser.

Die vollkommen reine Substanz wurde andauernd mit kaltem destillirtem Wasser unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen.

250 CC. des Filtrates hinterliessen nach dem Abdampfen und Glühen Rückstand	0,0062 Grm.
250 CC. hinterliessen	0,0073 «
Mittel	0,00675 Grm.
250 CC. des destillirten Wassers allein hinterliessen	0,00080 «
Rest: 2 MnO,PO_5	0,00595 Grm.

entsprechend 2 MnO, NH_4O, PO_5 + 2 aq. 0,00779 Grm. Somit löst sich 1 Theil des wasserhaltigen Salzes in 32092 Theilen kalten Wassers.

b. Löslichkeit in siedendem Wasser.

Die reine Substanz wurde in einer Platinschale mit destillirtem Wasser zum Sieden erhitzt, eine Zeit lang darin erhalten, die Lösung in tarirte Kolben abfiltrirt und die Flüssigkeitsmenge nach dem Erkalten gewogen.

250,58 Grm. hinterliessen nach dem Abdampfen und Glühen Rückstand	0,0102 Grm.
250 Grm. Wasser allein liessen	0,0008 «
Somit 2 MnO, PO_5	0,0094 Grm.

entsprechend 2 MnO, NH_4O, PO_5 + 2 aq. 0,01231 Grm.

250 Grm. der siedend gesättigten Lösung gaben ferner Rückstand 0,0104 Grm.

Ab für Rückstand des Wassers . . . . 0,0008 «

Rest: $2\,MnO, PO_5$. 0,0096 Grm.

entsprechend $2\,MnO, NH_4O, PO_5 + 2$ aq. 0,01257 Grm.

Nach dem ersten Versuche erfordert 1 Th. des wasserhaltigen Salzes zur Lösung siedendes Wasser . . . . 20356 Theile,

Nach dem zweiten Versuche . . . . 19888 «

Somit im Mittel . 20122 Theile.

c. Löslichkeit in verdünnter Chlorammoniumlösung (1 : 70).

250 CC. der kalt gesättigten Lösung gaben Rückstand 0,0119 Grm

250 CC. der Salmiaklösung hinterliessen . . . . . 0,0013 «

Somit $2\,MnO, PO_5$ . . 0,0106 Grm.

250 CC. der kalt gesättigten Lösung gaben ferner . 0,0122 Grm.

davon ab für den Rückstand der Salmiaklösung . . . . 0,0013 «

Somit $2\,MnO, PO_5$ . . 0,0109 Grm.

Mittel 0,01075 Grm., entsprechend $2\,MnO, NH_4O, PO_5 + 2$ aq. 0,01408 Grm.

Somit löst sich 1 Theil des Salzes in 17755 Theilen einer Salmiaklösung, welche auf 1 Theil Salmiak 70 Theile Wasser enthält.

Diese Löslichkeitsverhältnisse ändern sich offenbar wesentlich, in ähnlicher Art wie bei der phosphorsauren Ammon-Magnesia, wenn die Lösung, wie es bei der Fällung der Fall, phosphorsaures Natron im Ueberschuss und Ammon enthält. Es ergibt sich dies ohne Weiteres daraus, dass bei den oben erwähnten Fällungen mindestens 150—200 CC. Filtrat erhalten worden waren, welche — wenn man die Lösungsfähigkeit einer verdünnten Salmiaklösung in Rechnung bringt — 8 bis 11 Milligrm. hätten in Lösung erhalten müssen, während doch der durch Filtrat und Waschwasser veranlasste grösste Verlust nur 0,0029 Grm. MnO, entsprechend 0,0076 Grm. wasserhaltigem Doppelsalz betrug.

Schlüsse:

1. Die Methode, das Mangan als phosphorsaures Ammon-Manganoxydul zu fällen und als pyrophosphorsaures Manganoxydul zu wägen, ist bequem und liefert Resultate, welche nur um ein sehr Geringes (bei Mengen von etwa 0,4—0,5 Grm. nur um wenige Milligramme) zu niedrig sind. Der Verlust rührt hauptsächlich vom Auswaschen her, weshalb ein

Saugfilter, bei dessen Anwendung man mit einer geringeren Menge Waschwasser auskommt, zu empfehlen ist. Kaltes Wasser ist zum Auswaschen geeigneter als heisses, weil das phosphorsaure Ammon-Manganoxydul in diesem etwas löslicher ist als in jenem.

2. Will man den geringen Verlust vermeiden, der dadurch entsteht, dass etwas des Niederschlags in das Filtrat und Waschwasser übergeht, so verdampft man diese in einer Platinschale fast zur Trockne, fügt Salzsäure zu bis sauer, erhitzt zum Sieden, fügt phosphorsaures Natron und Ammon hinzu etc. und bestimmt die kleine Menge des so noch zu erhaltenden Niederschlages besonders.

III. Bestimmung des Mangans als Mangansulfür.

Die Fällung des Mangans als Mangansulfür ist bekanntlich seit geraumer Zeit Gegenstand mannigfacher Discussion gewesen. Aus meinen im Jahre 1860 veröffentlichten Versuchen*) ergab sich, dass reines Schwefelammonium sehr verdünnte Manganlösungen nicht niederschlägt, — dass Salmiak die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit sehr befördert, — dass Ammon bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salmiak zwar nicht erheblich, aber doch erkennbar nachtheilig wirkt, — dass es sich ziemlich gleich bleibt, ob das Schwefelammonium farblos oder gelblich ist, dass aber gelbliches eher den Vorzug verdient, — dass man unter Einhaltung der ermittelten günstigsten Bedingungen und bei längerem Stehen (24 — 48 Stunden) das Mangan noch aus Lösungen als Mangansulfür fällen kann, welche $^1/_{100000}$ bis $^1/_{200000}$, ja selbst $^1/_{400000}$ Manganoxydul enthalten.

Classen**) veröffentlichte eine weitere Reihe von Versuchen über denselben Gegenstand. Sie bestätigten und ergänzten meine früheren Angaben. Ich hebe unter den ergänzenden Schlussfolgerungen namentlich hervor, dass sehr viel Salmiak die Ausfällung durch Einfach-Schwefelammonium verzögert, — dass sehr viel freies Ammon die Ausfällung durch Einfach-Schwefelammonium ganz verhindern kann, und dass Mehrfach-Schwefelammonium das Mangan bei Gegenwart von Salmiak vollständig ausfällt, aber nur dann, wenn nicht gleichzeitig freies Ammon zugegen ist.

In der 13. Aufl. meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, Seite 139, habe ich, gestützt auf bei der Bearbeitung angestellte Versuche, angegeben,

*) Journ. f. prakt. Chem. **82**, 267.

) Diese Zeitschr. **8, 370.

dass oxalsaures Ammon, weinsteinsaures Ammon, vor Allem aber citronensaures Ammon die Fällung verzögere und dass das letztere Salz auch die Vollständigkeit der Fällung beeinträchtige.

How*) bespricht denselben Gegenstand. Aus seinen Mittheilungen folgt, dass auch oxalsaures und weinsteinsaures Ammon, ebenso wie citronensaures, die Fällung gänzlich verhindern können.

Unter diesen Umständen schien es mir räthlich auf diesen Gegenstand noch einmal zurückzukommen und die folgenden Versuche werden, da sie alle mit genau bekannten Quantitäten aller Agentien angestellt und quantitativ durchgeführt sind, zur Kenntniss dieser namentlich bei Trennungen so wichtigen Fällungsmethode beitragen.

Die verschiedenen Versuchsreihen wurden zu ganz verschiedenen Zeiten und deshalb mit Manganlösungen von ganz verschiedenem Gehalt angestellt.

Erste Versuchsreihe.

Dieselbe diente zur Entscheidung, welchen Einfluss

a) Ammon in grösserem Ueberschuss,

b) Schwefelammonium in grösserem Ueberschuss,

c) Salmiak in grösserem Ueberschuss,

d) Zusatz von Citronensäure

ausübt.

Die verwandte Salmiaklösung enthielt 1 Chlorammonium auf 9 Wasser, das wässrige Ammoniak hatte 0,96 spec. Gew., das Schwefelammonium war farbloses Einfach-Schwefelammonium aus wässrigem Ammoniak von 0,96 bereitet.

Die folgende Tabelle belehrt über die genommenen Mengen und die erhaltenen Resultate.

	MnCl	NH_4Cl	NH_3	NH_4S	HO	$\overline{Ci}$	Zeit	Aus dem MnS berechnetes Mn
1a.	50 CC.	50 CC.	1 CC.	10 CC.	410 CC.	0	36 Std.	0,3361 Grm.
1b.	50 „	50 „	1 „	10 „	410 „	0	36 „	0,3368 „
2a.	50 „	50 „	100 „	10 „	310 „	0	24 „	0,3348 „
2b.	50 „	50 „	100 „	10 „	310 „	0	24 „	0,3337 „
3a.	50 „	50 „	1 „	100 „	319 „	0	15 „	0,3365 „
3b.	50 „	50 „	1 „	100 „	319 „	0	15 „	0,3354 „
4a.	50 „	450 „	1 „	10 „	10 „	0	15 „	0,3349 „
4b.	50 „	450 „	1 „	10 „	10 „	0	15 „	0,3326 „
5a.	50 „	50 „	13 „	10 „	417 „	5 Grm.	18 „	0,0767 „
5b.	50 „	50 „	13 „	10 „	417 „	5 „	18 „	0,0563 „

*) Chem. News 19, 137. — Diese Zeitschr. 9, 382.

Aus dieser Versuchsreihe ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Die Versuche 1, bei welchen die Bedingungen eingehalten wurden, welche sich bei meinen früheren Versuchen als die zur vollständigsten Ausfällung günstigsten erwiesen hatten, gaben das höchste Resultat, im Mittel 0,33645 Grm. Diese Zahl diene als Maassstab zur Vergleichung.

2. Die Versuche 2, bei denen ein sehr bedeutender Ueberschuss von Ammoniak angewandt worden war, lieferten grüne Fällungen von wasserfreiem Mangansulfür. Die erhaltenen Manganmengen fielen um ein Geringes und zwar im Mittel um 0,0022 Grm. zu niedrig aus. Sehr grosser Ammonüberschuss ist somit zu vermeiden, erniedrigt aber das Resultat nicht sehr bedeutend.

3. Die Versuche 3, bei denen ein grosser Ueberschuss von Schwefelammonium angewandt worden war, weichen im Resultate von denen unter 1 kaum irgend, im Mittel nur um 0,0005 Grm. ab. Somit ist ein grosser Ueberschuss von Schwefelammonium, wenn schon ganz unnöthig, doch auf das Resultat nicht von nachtheiligem Einflusse.

4. Die Versuche 4, bei denen eine enorme Salmiakmenge verwandt wurde, ergaben ein etwas zu geringes Resultat, im Mittel um 0,0027 Grm. zu wenig. Sehr viel Salmiak ist somit zu vermeiden, erniedrigt aber immerhin das Resultat nicht eben bedeutend.

5. Citronensäure beeinträchtigt die Vollständigkeit der Ausfällung in so hohem Grade, dass bei ihrer Anwesenheit von einer quantitativen Bestimmung des Mangans durch Fällung als Schwefelmangan gar nicht die Rede sein kann.

Zweite Versuchsreihe.

Da bei der ersten Versuchsreihe die Versuche, welche den Einfluss der Weinsteinsäure entscheiden sollten, in Folge eines geringen Eisengehaltes der verwandten Weinsteinsäure verworfen werden mussten, so bestimmte ich deren Einfluss später besonders.

Es diente eine Manganchlorürlösung, welche nach möglichst correcter doppelter Bestimmung des Mangans als Mangansulfür 0,3460 Grm. Mangan in 50 CC. enthielt.

a) 50 CC. derselben wurden mit 50 CC. Salmiaklösung, 13 CC. Ammoniak, 12 CC. Einfachschwefelammonium, 395 CC. Wasser und 5 Grm. reiner Weinsteinsäure versetzt. Nach 48 Stunden wurde der fleischrothe Niederschlag abfiltrirt etc. Erhalten 0,3448 Grm. Mangan.

b) 50 CC. wurden mit denselben Agentien, jedoch mit 26 CC. Ammoniak und 382 CC. Wasser versetzt. Erhalten 0,34421 Grm. Mangan.

Somit übt die Weinsteinsäure, wenigstens wenn sie in Mengen zugegen ist, wie bei den beschriebenen Versuchen, keinen merklichen Einfluss auf die Vollständigkeit der Ausfällung aus; die Differenz betrug im Mittel nur 0,001 Grm.

Dritte Versuchsreihe.

Diese hatte zur Aufgabe zu untersuchen, ob beim bestmöglichen Ausfällen des Mangans durch farbloses oder gelbliches Schwefelammonium doch noch wägbare Mengen Mangan im Filtrate bleiben. Ausserdem zog ich nochmals den Einfluss der Weinsteinsäure in Betracht, da das Ergebniss der zweiten Versuchsreihe sich mit der Angabe von How (s. o.) im Widerspruche befindet.

a) 50 CC. derselben Manganlösung, welche zu den Versuchen I. 1 (S. 290 dieses Jahrganges) diente, wurden mit 50 CC. Salmiaklösung (1 : 9), 2 CC. Ammoniak (0,96 spec. Gew.), 12 CC. gelblich gewordenen Schwefelammoniums und Wasser bis zu 500 CC. versetzt, die Fällung 48 Stunden hindurch an einem mässig warmen Orte stehen gelassen, dann filtrirt. Zum Auswaschen diente Wasser, dem abnehmende Mengen Salmiak und Schwefelammonium zugesetzt wurden. Filtrat und Waschwasser waren vollkommen klar. Der Niederschlag, mit Schwefel im Wasserstoffstrom bis zu constantem Gewichte geglüht, wog 0,5024 Grm., entsprechend 0,4100 Grm. MnO.

Das Filtrat sammt Waschwasser wurde mit Salzsäure angesäuert, in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze weggeglüht, der Rückstand mit Salzsäure behandelt und die filtrirte Lösung mit Ammon und Schwefelammonium gefällt. Da der geringe Niederschlag, in Folge eines kleinen Gehaltes an Schwefelplatin, schwärzlich war, wurde er mit etwas verdünnter Salzsäure behandelt und die so erhaltene Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge gefällt. Man erhielt so noch 0,0012 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 0,0011 Grm. MnO, somit im Ganzen 0,4111 Grm. MnO.

b) 50 CC. der Manganlösung, 50 CC. Chlorammoniumlösung, 10 CC. Ammoniak, 12 CC. farbloses Einfachschwefelammonium wurden mit Wasser bis zu 500 CC. versetzt. Der erste fleischfarbene Niederschlag wurde nach längerer Digestion an einem warmen Orte grün. Nach 48 Stun-

den filtrirte man ab und wusch wie in a aus. Filtrat und Waschwasser waren etwas trüblich. Erhalten Mn S 0,4981 Grm., entsprechend 0,4065 Grm. MnO.

Filtrat und Waschwasser wie in a) behandelt, lieferten noch 0,0030 Grm. Mn O, somit erhielt man im Ganzen 0,4095 Grm. Mn O.

c) Angewandt wurden 50 CC. der Manganlösung, 50 CC. Salmiaklösung, 13 CC. Ammoniak, 5 Grm. reine Weinsteinsäure, 12 CC. gelbliches Schwefelammonium, Wasser bis zu 500 CC. — Die Behandlung war wie bei a. Das Filtrat war absolut klar, das Waschwasser zeigte dagegen einen Schimmer von Trübung. Erhaltenes Mn S 0,5019 Grm., entsprechend Mn O 0,4096 Grm. Aus dem Filtrate wurde noch erhalten 0,0015 Grm. Mn O, somit im Ganzen 0,4111 Grm.

Schlüsse:

1. Gelbliches Schwefelammonium erwies sich auch bei diesen Versuchen keinesfalls als ein weniger gutes, sondern eher als ein besseres Fällungsmittel als farbloses.

2. Weinsteinsäure beeinträchtigt die Vollständigkeit der Ausfällung nicht.

3. In den vom Mangansulfür abfiltrirten Flüssigkeiten finden sich, auch bei Ausfällung unter den günstigsten Umständen, noch geringe Manganmengen. Sind die Waschwasser trüblich, so ist die Manganmenge selbstverständlich etwas grösser.

Vierte Versuchsreihe.

In den Zusätzen zur 6ten, von R. Finkener herausgegebenen Auflage von H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie II. 925 ist empfohlen, das Mangansulfür kochend zu fällen. Die siedend heisse, mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird mit Schwefelammonium versetzt und zehn Minuten gekocht. Man lässt dann die Flüssigkeit sich um einige Grade abkühlen, setzt nochmals etwas Schwefelammonium hinzu und filtrirt nach $^1/_4$ Stunde durch ein doppeltes Filter. Der Niederschlag wird dann wie gewöhnlich in wasserfreies Mangansulfür übergeführt.

Um zu untersuchen, ob hierbei die Fällung vollständiger sei, als bei der gewöhnlichen Methode, wurden zwei Mal je 50 CC. der Manganlösung benutzt, welche bei den Versuchen I. 5 genannt ist. Die Filtrate liefen anfangs etwas trüb, nachher aber, nach dem Zurückgiessen, klar ab.

Versuch a lieferte 0,8315 Grm. Mn S, entsprechend 0,6785 Grm. Mn O und im Filtrate, welches wie bei der vorigen Versuchsreihe behandelt wurde, noch 0,0014 Grm., somit im Ganzen 0,6799 Grm. Mn O.

Versuch b lieferte 0,8302 Grm. MnS, entsprechend 0,6775 Grm. MnO, und im Filtrate noch 0,0014 Grm. MnO, somit im Ganzen 0,6789 Grm. MnO.

In Betreff der Vollständigkeit der Ausfällung weicht demnach die bei der vierten Versuchsreihe angewandte Fällungsmethode nicht ab von der, welche bei der dritten gedient hatte.

Bevor ich die Bestimmung des Mangans als Sulfür verlasse, will ich noch darauf aufmerksam machen, dass man bei Ueberführung des Niederschlages in wasserfreies Sulfür von der H. Rose'schen Methode, welche auch ich stets in gleicher Weise empfohlen habe, nicht abweichen darf. Der getrocknete Niederschlag ist somit in einem sogenannten Rose'schen Porzellantiegel nach Zufügung der Filterasche mit reinem Schwefelpulver zu mengen, im Wasserstoffstrom zu glühen und erkalten zu lassen. Bleibt bei Wiederholung des Glühens unter neuem Schwefelzusatz das Gewicht constant, so ist der Versuch beendigt.

Falsch und zwar stets zu niedrig wird dagegen das Resultat, wenigstens bei irgend grösseren Manganmengen, wenn man den Niederschlag mit dem Filter bei Luftzutritt glüht, bis letzteres ganz verbrannt ist, dann Schwefel zumischt und nun im Wasserstoffstrom glüht. Man erreicht alsdann selbst bei 3- bis 4maligem Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom kein constantes Resultat und das zuletzt erhaltene ist immer noch zu niedrig. Der Grund hiervon ist offenbar der, dass das anfangs entstandene Manganoxyduloxyd von so dichter Beschaffenheit ist, dass es beim späteren Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom nur sehr schwierig ganz in Mangansulfür übergeht.

IV. Verhalten des Manganchlorürs beim Glühen mit Salmiak.

Man ist gewohnt, das Manganchlorür als einen sehr schwer flüchtigen Körper zu betrachten und in der That verflüchtigt sich reines Manganchlorür nicht unter dem Schmelzpunkte des Glases, und da auch H. Rose *) beim Glühen des Manganoxyduloxyds mit Salmiak bei Abschluss der Luft zwar einen Uebergang des Manganoxyduloxyds in Chlorür, aber nicht eine Verflüchtigung von Manganchlorür beobachtete, so glaubte man bisher aus viel Chlorammonium enthaltenden Manganlösungen jenes dadurch ohne Manganverlust entfernen zn können, dass man die Lösungen

*) Poggend. Annal. **74**. 562. — Ann. d. Chem. u. Pharm. **72**. 324.

verdampfte und den Rückstand erhitzte, bis der Salmiak sich verflüchtigt hatte. In dieser Weise hatte ich ja auch die Filtrate bei der dritten und vierten Versuchsreihe von III. behandelt.

Da ich aber beim Erhitzen von manganhaltigem Eisen im Chlorstrom wiederholt beobachtet hatte, dass sich Manganchlorür mit dem Eisenchlorid verflüchtigte, so hielt ich es für geboten, auch der Frage, wie sich Manganchlorür beim Erhitzen mit Chlorammonium verhält, näher zu treten.

0,5143 Grm. reines Manganoxyduloxyd wurden in Salzsäure und schwefliger Säure gelöst, die Lösung mit 20 Grm. reinem Salmiak versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in einer Platinschale vorsichtig erhitzt, bis aller Salmiak entwichen war. Die Salmiakdämpfe liess man sich an einem übergestülpten Glastrichter condensiren. Das so erhaltene Sublimat hatte eine erkennbar röthliche Farbe und lieferte, in Wasser gelöst und mit Schwefelammonium versetzt, einen starken Niederschlag von Mangansulfürhydrat.

Der Rückstand aber lieferte 0,4483 Grm. Manganoxyduloxyd, somit hatten sich 0,066 Grm. oder 12,8 Proc. verflüchtigt.

Ein ganz ähnliches Resultat lieferte ein zweiter Versuch. Man ersieht hieraus, dass man beim Glühen von Manganverbindungen mit Salmiak stets durch Verflüchtigung von Manganchlorür einen sehr merklichen Manganverlust erleidet. Es lässt sich hieraus erschliessen, dass bei den Bestimmungen der kleinen Manganmengen in den vom Schwefelmangan abfiltrirten Filtraten noch etwas grössere Quantitäten vorhanden waren, als die gefundenen.

Nachtrag.

In «The Chemic. News» **26**, 37, findet sich ein Aufsatz von Hugo Tamm, in dem eine neue Methode zur Ausfällung des Mangans mitgetheilt und warm empfohlen wird. Sie besteht einfach darin, dass man das Mangan aus einer neutralen oder schwach angesäuerten Lösung, welche Manganchlorür und Chlorammonium enthält, durch eine in geringem Ueberschuss zuzusetzende Lösung von kohlensaurem Ammon als weisses kohlensaures Manganoxydul fällt, den Niederschlag an einem warmen Orte sich absetzen lässt, ihn durch ein dichtes, wenn nöthig doppeltes, Filter abfiltrirt, mit heissem Wasser auswäscht, trocknet und durch Glühen an der Luft in Manganoxyduloxyd überführt.

Nach des Verfassers Angabe ist die Ausfällung so vollständig, dass

man im Filtrate durch Schwefelammonium kein Mangan mehr ausfällen kann.

Ich freue mich mittheilen zu können, dass ich auf Grund sogleich vorgenommener Prüfungen die Angaben Tamm's vollkommen bestätigen kann.

Von einer Lösung ganz reinen Manganchlorürs wurden sechs Mal je 50 CC. abgemessen, die Portionen a, b, c, d, e und f.

a und b fällte man mit allen Vorsichtsmaassregeln mit Schwefelammonium und bestimmte das Mangan als wasserfreies Sulfür. Die absolut klaren Filtrate und Waschwasser wurden — um jeden Manganverlust durch Verflüchtigung als Manganchlorür zu vermeiden (vergl. IV) — in Platinschalen unter allmählichem Zusatze reiner Kalilauge eingedampft, bis aller Salmiak zersetzt war, dann Wasser zugefügt und die kleine Menge Niederschlag abfiltrirt. Er wurde in Salzsäure und etwas schwefliger Säure gelöst und die geringe Menge Lösung mit Schwefelammonium gefällt. Da die Flöckchen schwärzlich waren, so filtrirte man sie ab, behandelte mit verdünnter Salzsäure, wobei Spuren von Schwefelplatin zurückblieben, versetzte mit Ammon, filtrirte einige Eisenoxydhydratflöckchen ab, verdampfte das Filtrat in kleinen Platinschalen unter Zusatz von reiner Kalilauge und bestimmte schliesslich die geringen braunen Flöckchen von Manganoxyduloxydhydrat, welche sich ausgeschieden hatten.

a lieferte 0,5823 Grm. Mangansulfür und aus dem Filtrate 0,0019 Grm. Oxyduloxyd, zusammen entsprechend 0,3695 Grm. Mangan.

b lieferte 0,5818 Grm. Mangansulfür und 0,0023 Grm. Oxyduloxyd aus dem Filtrate, zusammen entsprechend 0,3696 Grm. Mangan.

Somit lieferten a und b im Mittel 0,36955 Grm. Mangan.

c versetzte man nach Verdünnen mit Wasser, ohne allen weiteren Zusatz, mit kohlensaurem Ammon, — d behandelte man ebenso, aber nach Zusatz von 5 Grm. Chlorammonium, — e unter Zusatz von 10 und f unter Zusatz von 20 Grm. Chlorammonium.

Alle Fällungen blieben an einem warmen Orte 12 Stunden stehen, wurden dann abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, wobei ganz klare Filtrate erhalten wurden, und schliesslich nach dem Trocknen durch Glühen bis zu constantem Gewichte in Manganoxyduloxyd übergeführt.

c	lieferte	0,5147	Grm.	Mn_3O_4	entspr.	0,37085	Grm.	Mn.
d	«	0,5143	«	«	«	0,37058	«	«
e	«	0,5127	«	«	«	0,36940	«	«
f	«	0,5111	«	«	«	0,36830	«	«

Somit stimmen die Resultate aller 4 Versuche nahezu sowohl unter einander als auch mit den Resultaten von a und b überein. — c und d differiren im Mittel von dem Mittel der Versuche a und b nur um + 0,0011 Grm.

Die gesteigerte Menge Salmiak bewirkt eine, aber nur eine geringe Erniedrigung des Resultates. Immerhin ergibt sich daraus, dass man bei Anwendung der Tamm'schen Methode, welche in den Fällen, in denen sie anwendbar, wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit sehr zu empfehlen ist, unnöthigen Zusatz grosser Salmiakmengen zu vermeiden hat.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Anwendung der Schwefelwasserstoff-Reactionen bei Untersuchungen auf trockenem Wege. J. Landauer*) hat sich bemüht die bei den Untersuchungen auf nassem Wege so wichtigen Schwefelwasserstoff-Reactionen auch für die Löthrohr-Analyse anwendbar zu machen.

Verfassser fand, dass das unterschwefligsaure Natron diesem Zweck am besten entspricht. Mischt man eine Metallverbindung mit gepulvertem unterschwefligsaurem Natron und setzt das Gemisch auf einer Boraxperle der inneren Löthrohrflamme aus, so treten die Schwefelwasserstoff-Reactionen deutlich hervor.

Diese Methode hat indessen den Uebelstand, dass leicht flüchtige Substanzen, wie Arsen- und Quecksilber-Verbindungen, nur unter Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmaassregeln Reactionen geben und dass die Färbung, welche der Perle durch die Heparbildung mitgetheilt wird, leicht zu Irrthümern Veranlassung gibt. Es ist deshalb besser, die zu untersuchende gepulverte Substanz mit dem genannten Reagens in einem Probir-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 406.

gläschen zu erhitzen. Dieses einfachere Verfahren bewährt sich nach Landauer vortrefflich, indem nach Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons, welche an dem auftretenden Schwefelwasserstoff-Geruche leicht zu erkennen ist, die Schmelzen die charakteristischen Sulfidfärbungen in deutlichster Weise annehmen.

Da das unterschwefligsaure Natron viel Krystallwasser enthält, muss entweder dieses dem Reagens vor dem Gebrauch entzogen werden, oder man muss die Probirgläschen, um das Springen derselben durch das zurücklaufende Wasser zu verhüten, horizontal halten, in welchem Falle es rathsam ist, die Gläschen durch Baumwolle zu verschliessen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Sulfidreactionen der Metalle mit deren Verhalten zu Borax auf dem Platindraht zusammengestellt.

Man ersieht aus derselben, dass diese beiden Methoden sich gegenseitig in so hohem Grade ergänzen, dass nur bei wenigen Metallverbindungen noch eine specielle Nachweisung erforderlich ist.

Metalloxyde.	Verhalten zu NaO, S_2O_2	Verhalten zu Borax auf Platindraht. (In der kalten Perle.)	
		Im Oxydationsfeuer.	Im Reductionsfeuer.
Antimonoxyd	roth	farblos	grau bis farblos
Arsenige Säure	gelb	0	0
Bleioxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Chromoxyd	grün ($Cr_2O_3, 3HO$)	gelblich grün	smaragdgrün
Eisenoxyd	schwarz	gelb	bouteillengrün
Goldoxyd	schwarz	Wird ohne sich aufzulösen reducirt	Wird ohne sich aufzulösen reducirt
Kadmiumoxyd	gelb	farblos	grau bis farblos
Kobaltoxydul	schwarz	blau	blau
Kupferoxydul	schwarz	blau	braunroth (trübe)
Manganoxyd	hellgrün (MnO, MnS)	violett	farblos
Molybdänsäure	braun	farblos	braun
Nickeloxydul	schwarz	rothbraun	grau bis farblos
Platinoxyd	schwarz	Wird ohne sich aufzulösen reducirt	Wird ohne sich aufzulösen reducirt
Quecksilberoxyd	schwarz	0	0
Silberoxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Uranoxyd	schwarz	gelb	bouteillengrün
Wismuthoxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Zinkoxyd	weiss	farblos	grau bis farblos
Zinnoxyd	braun	farblos	farblos

Eine neue Methode für spectralanalytische Untersuchungen hat Timiraesef*) angegeben.

An einem gewöhnlichen Desaga'schen Spectroskope wird an Stelle des Fernrohres ein Mikroskop angebracht, derart, dass der ebene Spiegel desselben das Spectrum reflectirt. An Stelle des Diaphragmas wird unter dem Tischchen des Mikroskopes ein beliebiges Objectiv-System angebracht, welches man leicht so einstellen kann, dass das Spectrumbild mit der Ebene des zu betrachtenden Gegenstandes zusammenfällt. Vor die eine Hälfte der Spalte des Spectroskopes stellt man die zu untersuchende Lösung. Man erblickt alsdann im Mikroskope zwei Spectra, das gewöhnliche und das Absorptionsspectrum, eins über dem andern und kann dann leicht die Streifen des letzteren mit den entsprechenden Absorptionsstreifen im vollen Spectrum vergleichen, welche der feste Gegenstand auf dem Objectivtischchen hervorbringt.

Der Verfasser hat mittelst dieser Methode gefunden, dass das Absorptionsspectrum der einzelnen festen Chlorophyllkörner identisch ist mit dem der Lösung.

Zur quantitativen Spectral-Analyse. In Bd. 10, p. 351 ff. und p. 486 dieser Zeitschrift ist über Publikationen von K. Vierordt berichtet, welche die Anwendung des Spectral-Apparates zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen zum Gegenstande haben.

Vierordt**) hat diese Versuche fortgesetzt und besonders auch mit Lösungen von Chromalaun gearbeitet. Wir müssen uns hier, da die Sache noch nicht weit genug gediehen ist, um in der Analyse Verwendung zu finden, mit dem Hinweis auf die Original-Abhandlung begnügen.

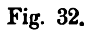
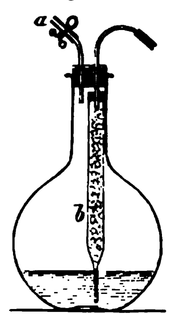


Fig. 32.

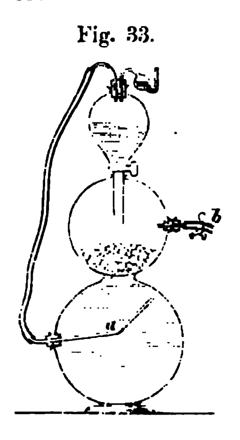


Zwei neue Gas-Entwickelungs-Apparate hat V. Wartha***) construirt. Der eine, für Gas-Entwickelungen in kleinerem Maassstabe bestimmt, ist einer Spritzflasche nachgebildet. Seine Einrichtung wird durch nebenstehende Figur veranschaulicht und ist ohne weiteres verständlich. Durch mehr oder minder starkes Hineinblasen bei a erzeugt man im Innern des Apparates einen geringen Ueberdruck

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 328.
**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 34.
***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 561.

wodurch die Säure in das zur Spitze ausgezogene, mit Glassplittern, Schwefeleisen (resp. Marmor, Zink etc.) und einem Asbest- oder Baumwollenpfropf versehene Rohr b eindringt und die Gasentwickelung bewirkt, welche durch einen Druck auf den Quetschhahn bei a wieder aufhört.

Fig. 33.



Der zweite durch Fig. 33 dargestellte Apparat ist eine Modification des bekannten Kipp'schen und für Gasentwickelungen in grösserem Maassstabe bestimmt. Man benutzt die beiden unteren Kugeln des Kipp'schen Entwicklers, setzt oben einen Scheidetrichter auf und verbindet denselben in der Weise wie auf der Abbildung angegeben durch einen Kautschukschlauch mit der untersten mit der Säure gefüllten Kugel. In den Scheidetrichter giesst man ebenfalls von vornherein etwas Säure. Will man entwickeln, so öffnet man bei b den Quetschhahn und darauf den Hahn des Scheidetrichters: bei Beendigung der Operation wird nach dem Schliessen der Hähne ein grösserer oder kleinerer Theil der Säure, je nach Stellung des Rohres a, mittelst des Kautschukschlauches in den Trichter gehoben und kann nicht mehr auf demselben Wege zurück. Nun kann selbst der Quetschhahn geöffnet werden und doch kann keine Gasentwickelung eintreten, sobald der Trichterhahn geschlossen ist.

Die Entleerung des Apparates lässt sich mit dem Rohre a und dem daran befestigten Kautschukschlauche sehr einfach bewerkstelligen.

Einfacher, aber in kleineren Dimensionen, lässt sich dieser Apparat mittelst eines mit Fuss und Tubulatur versehenen Chlorcalciumcylinders und eines kleinen Scheidetrichters herstellen.

Einen Apparat zum Aufsammeln von Gasen, welche aus Quellen oder Seen frei ausströmen, hat C. Bender*) angegeben. Fig. 4 auf Taf. VI stellt eine seitliche, Fig. 5 auf Taf. VI die hintere Ansicht desselben dar. Ein starker vierkantiger etwa 2 Meter langer Stab, dessen unterer Theil eine etwa 2 Decimeter lange und 1 Centimeter breite Spalte

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 843.

besitzt, ist bei a senkrecht zu seiner Längenrichtung durchschnitten und mit einem Gelenk versehen, welches gestattet, den an b c d (Fig. 4 Taf. VI) festgeschraubten Theil mit Hülfe des Fadens f so weit aufzuklappen, dass die Oeffnung des Gefässes e nach oben gekehrt ist. Die Schraube b dient dazu, eine Haube über den Boden des Gasaufsammlungsgefässes zu halten, damit dasselbe, mit dem Gase gefüllt, nicht in die Höhe steigen kann. Die Schraube d ist an einem geeignet gebogenen Haken angebracht, welcher den Trichter des Apparates e festhält. Schraube c endlich befestigt einen einfachen Ring, welcher die seitliche Bewegung ganz verhindern soll. Das Gefäss g hängt vermittelst einer einfachen Drathumwindung an dem durch Ringe r r, r,, mit dem Stabe verbundenen, festen Drathe s (Fig. 5 Taf. VI) und ist durch den Haken u vor dem Aufsteigen bei dem Einführen in Wasser geschützt. Bei o kann der Drath beliebig gedreht und auf- und abgelassen werden. Bei t reicht ein Thermometer in einen mit g verbundenen Glascylinder.

Man operirt mit dem Apparate, indem man zunächst den Faden f anzieht (nach Belieben zugleich auch s), das Gasaufsammlungsgefäss unter Wasser bringt und vollständig damit anfüllt. Beim Nachlassen des Fadens f kommt die Oeffnung von e nach unten zu stehen und man schreitet zur Aufsammlung des Gases. Ist der Apparat mit Gas gefüllt, so dreht man ihn so, dass der Auftrieb des Wassers die beiden Stabquerschnitte zur Deckung bringt und schiebt nun mit Hülfe von s das Gefäss g so weit unter, bis das Gas abgesperrt ist. Man beobachtet den Temperaturgrad und schmilzt an der geeigneten Stelle das Aufsammlungsgefäss zu.

Regulatoren für Temperatur und Druck haben Ferd. Springmühl *) und J. Martenson **) construirt, dieselben unterscheiden sich jedoch nur in unwesentlichen Punkten von den in dieser Zeitschrift **7.** 88; 239; **10.** 85 beschriebenen von Scheibler, O. Zabel und Anderen angegebenen, so dass ich mich füglich darauf beschränken kann auf die Originalabhandlungen zu verweisen.

Zur Darstellung von Ferridcyankalium räth Ferd. Rhien ***) folgendermaassen zu verfahren.

*) Dingl. polytechn. Journ. **102**, 242.
) Pharm. Zeitschr. f. Russland **11, 136.
***) Pharm. Centralh. **13**, 338.

Man versetzt die kalte Auflösung des gelben Blutlaugensalzes mit so viel roher Salzsäure, dass das Chlor der letzteren hinreicht, um zwei Atomen des Salzes ein Atom Kalium zu entziehen und fügt zur Sicherheit einen kleinen Ueberschuss der Säure zu. Alsdann setzt man zu dieser Mischung eine klare Auflösung von Chlorkalk, bis Eisenchlorid kein unverändertes Ferrocyankalium mehr erkennen lässt. Gibt man sich die Mühe, den Werth der Chlorkalklösung vorher festzustellen, so kann man nahezu die zur Oxydation des Wasserstoffes der Chlorwasserstoffsäure, oder, was dasselbe ist, die zur Umwandlung des Ferrocyankaliums erforderliche Menge unter starkem Umrühren auf einmal zusetzen und hat nur gegen das Ende der Reaction Vorsicht anzuwenden, wobei man mit Leichtigkeit jede Ueberschreitung der Grenze vermeiden kann. Der geringe Ueberschuss von Salzsäure verhindert, dass unterchlorigsaurer Kalk unzersetzt bleibt. Ist die Ueberführung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe erreicht, so neutralisirt man die überschüssige Salzsäure mit kohlensaurem Kalk (Champagner Kreide) und dampft zur Krystallisation ein. Die zuerst erhaltenen auf einem Trichter gesammelten und mit destillirtem Wasser abgespülten Krystalle sind vollkommen rein; die aus den späteren Krystallisationen gewonnenen zeigen mit oxalsaurem Ammoniak in der Regel Spuren von Kalk, welche durch einmaliges Umkrystallisiren vollständig entfernt werden.

Als Vorzüge dieses Verfahrens hebt der Verf. hervor:

1) dass die Umänderung des gelben Blutlaugensalzes bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt;

2) dass nur eine Filtration nothwendig ist und kein Niederschlag ausgewaschen werden muss, und

3) dass, bis auf eine unbedeutende Menge, alles Ferridcyankalium durch Krystallisation erhalten werden kann. Der letzte Rest lässt sich durch Fällen mit Eisenvitriol verwerthen.

Zur Darstellung der reinen Salzsäure. Während H. Hager, wie im vorigen Hefte dieser Zeitschrift (**11**, 306) berichtet wurde, sich gegen A. Bettendorff's Verfahren zur Darstellung reiner Salzsäure mittelst Zinnchlorürs ausgesprochen hat, empfiehlt E. Zettnow*) dasselbe. Er räth folgendermaassen zu verfahren:

Die rohe Salzsäure von 1,16 spec. Gew., welche von Eisen frei sein muss, wird, um etwa vorhandene schweflige Säure zu oxydiren, mit

*) Poggendorff's Annalen **146**, 318.

etwas Chlorwasser oder einer wässerigen Auflösung von Chlorkalk versetzt, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser Jodkalium-Kleisterpapier bläut oder eine Auflösung von Jodkalium gelb färbt; alsdann fügt man auf 10—12 Kilogramm der Säure 50 Grm. käufliches Zinnsalz hinzu, schüttelt um und stellt die Flasche mit der Säure an einen 30—35° C. warmen Ort. Bei dieser Temperatur geht nach dem Verfasser die Abscheidung des Arsens und die Klärung der Säure in etwa 24 Stunden vor sich, während bei gewöhnlicher Temperatur 3—4 Tage erforderlich sind. Hierauf wird die Säure nach Hinzufügen von etwas Kochsalz und einer Prise scharfkörnigen Sandes, um ein gleichmässiges Sieden zu erzielen, destillirt.

Darüber, ob die so erhaltene Salzsäure zinnfrei ist oder nicht, finden sich in Zettnow's Originalabhandlung keine Angaben.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Zur Nachweisung von Manganspuren schmelzt R. Böttger*) in einem Reagensglase einige Gramm chlorsaures Kali und wirft in die flüssige Masse eine sehr kleine Menge des zu prüfenden Körpers (gleichviel ob organischer oder anorganischer Abkunft). Gibt sich dann nach beendigter Reaction und zwar nach erfolgtem völligem Erkalten des Salzes eine röthliche Färbung desselben zu erkennen, so ist der Körper manganhaltig.

Dem Verfasser gelang es auf diese Weise in einem kaum wägbaren Stückchen Holzkohle sowie in einem rothen Menschenhaare Mangan nachzuweisen.

Maassanalytische Bestimmung des Eisens und Ferrocyans. H. Rheineck**) hat das Verhalten einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd gegen Ferrocyankaliumlösung studirt und gefunden, dass zur völligen Ausfällung von 2 Aequivalenten Eisenoxyd 3 Aequivalente Ferrocyan erforderlich sind.

---

*) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. **21**, 418.

) Dingler's polyt. Journ. **202, 154.

Hierauf gründet er eine maassanalytische Bestimmungsmethode der beiden genannten Körper, welche darauf beruht, dass man so lange von der salpetersauren Eisenoxydlösung zu der Ferrocyanlösung setzt, bis die Flüssigkeit — welche anfangs blau, dann wieder farblos (?), endlich bleibend blau und klar wird, zuletzt trübe, jedoch noch blau erscheint, — plötzlich gerinnt und sich in einen blauen, flockigen Niederschlag und eine klare Lösung scheidet. Dieser Punkt lässt sich leicht treffen und ist die klare Flüssigkeit frei von Eisen und Ferrocyan.

Die Titrirung verlangt eine genügende Menge freier Schwefelsäure und darf — um den Endpunkt richtig zu treffen — die Ferrocyanlösung weder zu concentrirt noch zu verdünnt sein.

Der Verfasser hat eine Anzahl Versuche nach beschriebener Methode ausgeführt — sowohl Eisen mit bekannter Ferrocyankaliumlösung als auch Blutlaugensalz mit bekannter Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd bestimmt — und hierbei für technische Zwecke hinlänglich genaue Resultate erhalten.

Die bei seinen Versuchen angewandte Blutlaugensalzlösung enthielt 2 Proc. des reinen Salzes *), die Eisenlösung 0,5 Proc. metallisches Eisen.

Ueber die Trennung von Kupfer und Nickel auf elektrolytischem Wege hat J. M. Merrick **) Versuche angestellt. Die von ihm erhaltenen Resultate sprechen zu Gunsten der Methode. In Anbetracht dessen, dass in dieser Zeitschrift **11**, 1 ff. (im ersten Hefte dieses Jahrganges) eine ausführliche Originalabhandlung über denselben Gegenstand veröffentlicht worden ist, und dass der Verfasser nichts neues mittheilt, kann ich mich mit dem Hinweis auf die Originalabhandlung begnügen.

Zur Nachweisung des Arsens mittelst des Marsh'schen Apparates. John C. Draper ***) hat Versuche über den Nachweis des Arsens mit Hülfe des Marsh'schen Apparates angestellt, namentlich hat er sich damit beschäftigt die Umstände zu ermitteln, unter denen es gelingt eine möglichst vollständige Zersetzung des Arsenwasserstoffgases herbeizuführen. Aus seiner Abhandlung habe ich als beachtenswerth Folgendes hervorzuheben.

1) Es ist oft schwierig sich arsenfreies Zink zu verschaffen. Draper räth deshalb in solchen Fällen an Stelle des Zinks Magnesium zur Ent-

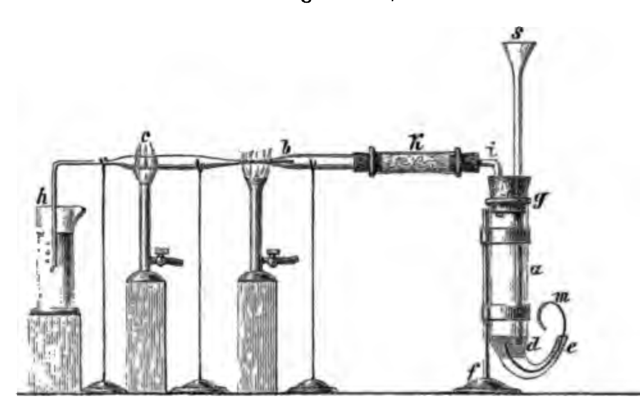
*) Eine so verdünnte Lösung von Ferrocyankalium hält sich nicht lange, während eine etwa 10 Proc. haltige Lösung mehrere Monate unverändert bleibt.

) Amer. Chemist **2, 136.

***) Amer. Chemist **2**, 456.

wickelung des Wasserstoffgases zu verwenden *). Das Magnesium wird in Form von Streifen oder von Bändern angewandt, es wird deshalb eine entsprechende Abänderung des Marsh'schen Apparates nothwendig. Die vom Verfasser empfohlene Modification des Entwickelungsgefässes ist aus Fig. 34 ersichtlich.

Fig. 34.



Ein starkes etwa 6 Zoll langes Glasrohr a von etwa 1 Zoll lichter Weite, an beiden Enden offen, ist bei d e so ausgezogen. dass ein gewöhnliches Magnesiumband m bequem hin- und hergeschoben werden kann. Die Glasröhre ist mit Kautschukbändern an einem geeigneten Träger f befestigt. Ein bei g eingesetzter Stopfen trägt das Trichterrohr s und das Entbindungsrohr i; in die Krümmung des Rohres bei d e wird etwas reines Quecksilber gegossen, um den Schluss des Apparates zu bewerkstelligen. Die Wasserstoffentwickelung lässt sich dadurch reguliren, dass man das Magnesiumband mehr oder weniger durch das Quecksilber hindurch in die in a befindliche Säure schiebt.

2) Bringt man in den Marsh'schen Apparat eine zur Bildung von Arsenwasserstoffgas geeignete Substanz (z. B. Arsensäure oder arsenige Säure), so wird der grössere Theil des vorhandenen Arsens in Form von Arsenwasserstoffgas entweichen, ein kleinerer wird im Entwickelungsgefässe zurückbleiben. Leitet man nun das entweichende Arsenwasserstoff-

*) Der Verf. betont ausdrücklich, dass er die Anwendung arsenfreien Zinks der des Magnesiums vorziehe. In der Originalabhandlung finden sich keine Angaben darüber, ob die gewöhnlich im Handel vorkommenden Magnesiumsorten wirklich alle ganz frei von Arsen sind.

gas durch eine an einer Stelle verengte und vor der verengten Stelle zum Glühen erhitzte Röhre, so wird nach den Versuchen von Otto und Anderen eine vollständige Reduction des Arsenwasserstoffgases nur dann bewirkt, wenn die Gasentwickelung sehr schwach ist und das auftretende Gas überhaupt nicht sehr viel Arsenwasserstoffgas enthält. In den meisten Fällen werden diese Bedingungen nicht erfüllt sein und es wird deshalb ein mehr oder minder grosser Theil des Arsenwasserstoffes unzersetzt aus der Reductionsröhre entweichen.

Draper hat nun Versuche darüber angestellt, in welcher Weise sich eine möglichst vollständige Abscheidung des Arsens aus dem Arsenwasserstoffgase durch Erhitzen bewerkstelligen lasse. Nach einigen Vorversuchen fand der Verfasser, dass der Zweck durch Einführung eines Bündels von Platindräthen in die verengte Stelle der Reductionsröhre völlig erreicht wird und glaubt, dass diese Wirkung der grossen Affinität des Platins zum Arsen zuzuschreiben ist.

Fig. 34 stellt den vom Verfasser angewandten Apparat dar. Das Entwickelungsgefäss ist das oben beschriebene, k ist ein Chlorcalciumrohr zum Trocknen des Gases; in die Reductionsröhre ist bei b ein etwa 2 Zoll langes aus 10—12 einzelnen Drähten bestehendes Platindrathbündel eingeschoben; bei h streicht das Gas durch eine verdünnte Lösung von Silbernitrat. Bei c ist die Reductionsröhre ebenfalls verengt und kann durch eine Gaslampe erhitzt werden um die Reinheit der angewandten Reagentien zu prüfen ehe man die auf Arsen zu untersuchende Substanz in das Entwickelungsgefäss bringt und bei b erhitzt.

Nachdem er sich in der eben angedeuteten Weise von der Reinheit seiner Reagentien überzeugt hatte, brachte Draper eine arsenhaltige Flüssigkeit in das Entwickelungsgefäss und erhitzte die Stellen b und c gleichzeitig; bei b erfolgte dann die Abscheidung des sämmtlichen Arsens aus dem Arsenwasserstoffgas; bei c bildete sich auch nach sehr langer Zeit durchaus kein Spiegel und die Silberlösung in h wurde nicht gefällt.

Wenn auch durch das Einführen eines Platindrahtbündels in die Reductionsröhre eine vollständige Abscheidung des Arsens aus dem Arsenwasserstoffgas erzielt wird, so ist doch eine quantitative Bestimmung des Arsens in der zu prüfenden Substanz durch Ermittelung der Gewichtszunahme des Platindrahtbündels resp. der Reductionsröhre, wie sie Draper vorschlägt, nicht zulässig, weil sich nicht alles in das Ent-

wickelungsgefäss gebrachte Arsen als Arsenwasserstoffgas verflüchtigt, sondern ein Theil in dem Entwickelungsgefässe zurückbleibt.

Das Ueberführen des auf dem Platin abgelagerten Arsens in arsenige Säure lässt sich leicht bewerkstelligen. Draper räth das mit Arsen beladene Platindrahtbündel in einer Glasröhre im Sauerstoffstrome zu erhitzen, die entstehende arsenige Säure setzt sich theils an den Wandungen der Röhre ab, theils wird sie in einem Gefässe mit Wasser zurückgehalten, welches der überschüssige Sauerstoff durchstreicht.

Ich will nicht verfehlen, darauf aufmerksam zu machen, dass schon Berzelius ein Verfahren zur vollständigen Abscheidung des Arsens aus dem Arsenwasserstoffgas angewandt hat, was mit dem eben beschriebenen grosse Aehnlichkeit hat, nur verwendete Berzelius*) statt des Platindrahtes Kupferdraht. (H. F.)

Eine neue Reaction der tellurigen Säure. F. Stolba**) macht darauf aufmerksam, dass beim Erhitzen einer Lösung von telluriger Säure in überschüssiger Kali- oder Natronlauge mit Traubenzucker metallisches Tellur in Form eines schwarzen Pulvers abgeschieden wird. Wendet man verdünnte Lösungen, sowie eine hinreichende Menge von Traubenzucker an und erhitzt längere Zeit, so soll, nach des Verfassers Versuchen, die Reduction so vollständig erfolgen, dass die filtrirte Flüssigkeit sich bei Prüfung mit den entsprechenden Reagentien als vollkommen tellurfrei erweist. Stolba glaubt, dass sich auf dies Verhalten vielleicht eine Trennung des Tellurs vom Selen gründen lasse, da nach seinen bisherigen Versuchen die selenige Säure unter gleichen Umständen durch Traubenzucker nicht reducirt wird.

Eine rasch ausführbare Bestimmung der Phosphorsäure, welche sich auf die Anwendung eines von ihm zu diesem Zwecke construirten Filtrirapparates gründet, hat G. Ville***) angegeben.

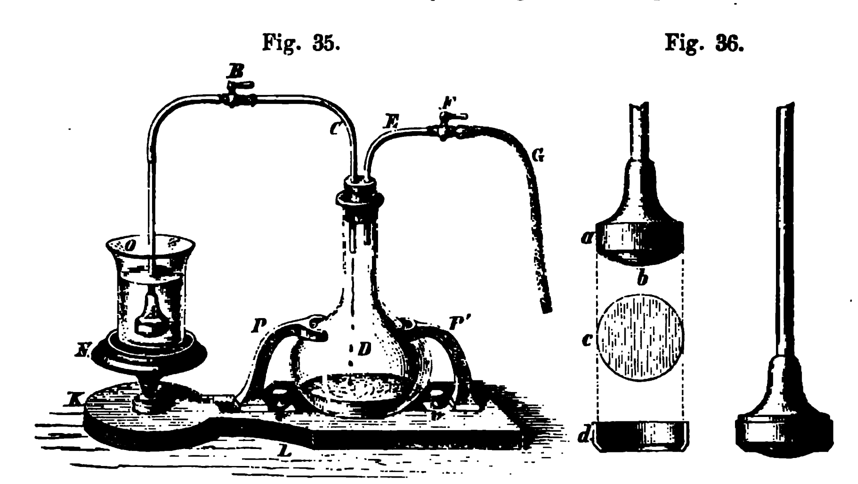
Wir müssen uns zunächst mit der Einrichtung des durch Fig. 35 u. 36 veranschaulichten Apparates bekannt machen. Derselbe stellt ein unter Druck wirkendes Heberfilter dar. In dem Kolben D (Fig. 35) wird ein luftverdünnter Raum, nach dem Verfasser mit Hülfe einer kleinen Hand-Luftpumpe (besser und einfacher mittelst einer der jetzt fast überall ein-

*) Lehrbuch der Chemie von J. J. Berzelius, übersetzt von F. Wöhler. 4. Aufl. Bd. 10 p. 203 ff.

**) Abhandlungen der k. böhm. Gesellsch. der Wissensch. VI. Folge. Bd. 4. Vom Verfasser eingesandt.

***) Compt. rend. **75**, 344.

Fig. 35. Fig. 36.



geführten Wasser-Luftpumpen H. F.), erzeugt, es fliesst dann durch die Röhre C die in O enthaltene Flüssigkeit nach D hinüber. Die Röhre C trägt an ihrem Ende die eigentliche, aus Platin oder Glas verfertigte Filtrirvorrichtung A, deren Einrichtung sich aus Fig. 36 noch deutlicher ergibt. Der Conus a ist auf seiner Oberfläche b von zahlreichen kleinen Löchern durchbohrt und nachdem man vermittelst des Ringes d eine oder zwei Scheiben Filtrirpapier c darüber befestigt hat bildet die Vorrichtung ein Filter.

Ville beschreibt nun eine, vermittelst dieses Apparates schnell ausführbare Bestimmungsmethode der Phosphorsäure, welche auf der Fällung und Trennung derselben mit Chlormagnesium bei Gegenwart von citronensaurem Ammon uud Titrirung des gelösten Niederschlags mit Uranoxydlösung beruht.

Bei Phosphat-Analysen z. B. wurden 2 Grm. desselben in 50 CC. verdünnter Salzsäure gelöst, mit Citronensäure, Ammoniak und endlich einem Ueberschuss von Chlormagnesium versetzt, filtrirt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und mit essigsaurer Uranoxydlösung titrirt. — Nach des Verfassers Angaben liessen sich nach dieser Methode unter Anwendung des oben beschriebenen Schnellfilters in weniger als 2 Stunden mindestens 10 Bestimmungen ausführen.

Die Untersuchungen, welche Ville über das Verhalten der phosphorsauren Ammon-Magnesia zu den auf die Fällung nachtheilig wirkenden Körpern anstellte, ergeben folgende Resultate:

Wird Phosphorsäure mit einem grossen Ueberschuss von Chlormagne-

sium-Mischung versetzt, so ist dieselbe nach einer Viertelstunde vollständig ausgefällt und kann der Niederschlag filtrirt und gewogen werden.

Citronensaures Ammon löst phosphorsaure Ammon-Magnesia auf. Die darüber angestellten — in folgender Tabelle angeführten — Versuche geben das Löslichkeitsverhältniss derselben näher an.

Menge der Phosphorsäure, welche wiedergefunden wurde in Gegenwart von:

Citronensäure	1,713 Grm.	2,560 Grm.	3,426 Grm.	5,139 Grm.	6,852 Grm.
No. 1	0,0502 «	0.0500 «	0,0502 «	0,0492 «	0,0484 «
No. 2	0,0500 «	0,0500 «	0,0498 «	0,0492 «	0,0482 «
Mittel	0,0501 «	0.0500 «	0,0500 «	0,0492 «	0,0483 «

Angewandt 0,0500 Grm. Phosphorsäure.

Bei Weitem löslicher als in citronensaurem Ammon ist die phosphorsaure Ammon-Magnesia in citronensaurem Kalk. Das Vorhandensein von 0,059 Grm. Kalk war hinreichend um den 0,002 Grm. betragenden Verlust an Phosphorsäure auf 0,006 Grm. zu erhöhen. Nach den Versuchen des Verfassers jedoch wird durch einen grossen Ueberschuss von Chlormagnesium, durch welchen die Fällung sehr beschleunigt wird, das Auflösungs-Vermögen des citronensauren Ammons und des citronensauren Kalks für Phosphorsäure sehr verringert, so dass die Resultate genau und übereinstimmend ausfallen.

Bei dem Studium über die Fällung der Phosphorsäure in Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde, sodann auch bei Gegenwart von Kalk, gelangte Ville zu dem Schlusse, dass wenn die Menge der Citronensäure, des Chlormagnesiums und des Ammoniaks, sowie das Gesammtvolum der Flüssigkeit gewisse Grenzen nicht überschreitet, die Zuverlässigkeit der erhaltenen Resultate durchaus nicht beeinträchtigt wird. Die Richtigkeit dieser Behauptung bewies er durch eine Bestimmung der Phosphorsäure (angewandt 0,050 Grm.) neben 0,112 Grm. Kalk, 0,088 Grm. Thonerde und 0,120 Grm. Eisenoxyd. Es wurde hierbei gefunden an

Phosphorsäure

	nach achtzehnstündigem	halbstündigem Stehenlassen.	viertelstündigem
No. 1	0,0502 Grm.	0,0500 Grm.	0,0496 Grm.
No. 2	0,0498 «	0,0500 «	0,0500 «
Mittel	0,0500 Grm.	0,0500 Grm.	0,0498 Grm.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber das Spectrum einer ammoniakalischen Carminlösung. Campani*) macht darauf aufmerksam, dass eine ammoniakalische Carminlösung im Spectrum dieselben Absorptionsbänder hervorrufe wie wässerige Blutlösung. (Siehe Hoppe-Seyler, Lehrbuch der zoochem. Analyse. 1870. p. 402). Wässerige Carminlösung zeigt die Bänder nicht, ebensowenig wässeriger oder ammoniakalischer Krapp.

Ueber Sonnenschein's Reagens auf Strychnin**). B. Djurberg***) hat das von Sonnenschein als Reagens auf Strychnin vorgeschlagene Ceroxyduloxyd geprüft und die Angaben desselben im Ganzen bestätigt gefunden, bis auf den Umstand, dass die Schlussfärbung nicht kirschroth, sondern gelbroth ausfiel; dieselbe ist aber sehr markirt und zeigte selbst nach 14 Tagen noch keine Veränderung. Das benutzte Reagens wurde in der Weise erhalten, dass das in Schweden officinelle oxalsaure Ceroxydul in der Wärme mittelst Salzsäure gelöst, dann mit unterchlorigsaurem Natron höher oxydirt, die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss gefällt, das gallertige Hydrat mit weiteren Quantitäten unterchlorigsauren Natrons bei gelinder Wärme behandelt, dann nach Bildung des Ceroxyduloxyds decantirt und letzteres getrocknet und gepulvert wurde. An Stelle des unterchlorigsauren Natrons lässt sich auch freies Chlor anwenden, um das Ceroxydulhydrat höher zu oxydiren. Die Flüssigkeit muss dabei etwas erwärmt werden, weil sonst die Operation nur sehr langsam stattfindet.

Verbindung der Alkaloide mit Gallensäuren. W. F. de l'Arbre†) hat unter Dragendorff's Leitung die Einwirkung der Galle und Gallensäuren auf Alkaloide studirt und giebt darüber die folgenden Resultate:

1. Beim Zusammenkommen von Rinds-, Schweins- und Hundegalle,

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 5, p. 287.

**) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 494.

***) Chem. Centralbl. 1872, p. 153.

†) Pharm. Centralh. 1872, p. 177.

desgleichen von glyko-, hyoglyko- und taurocholsaurem Natron mit löslichen Salzen des Strychnins, Brucins, Chinins, Cinchonins und anderer Alkaloide, Veratrin, Emetin, Chinidin, bilden sich Verbindungen, die meistens in Wasser schwer löslich sind. Ein Theil dieser Verbindungen ist entstanden durch vollen Austausch der mit den Gallensäuren verbundenen Base (Natron) mit dem Alkaloid. Andere Niederschläge der gallensauren Alkaloide enthalten einen Ueberschuss von Alkaloid oder Gallensäure.

2. Ein solcher Ueberschuss von Gallensäuren findet sich häufig, wenn eine mit Essigsäure neutralisirte, und stets, wenn eine damit übersättigte Lösung von gallensaurem Natron zur Fällung angewendet wird. Bei den Niederschlägen der Schweinegalle und des hyoglykocholsauren Natrons ist fast überall ein Säureüberschuss.

3. Die Verbindungen der Alkaloide mit Gallensäuren sind theils amorph, theils krystallinisch. Namentlich sind krystallinische Morphin- und Strychninsalze der Glykocholsäure, ein krystallinisches Brucinsalz der Hyoglykocholsäure und eine krystallinische Verbindung des Morphins mit Taurocholsäure beobachtet. Die amorphen Niederschläge sind meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur terpentinartig, klebrig und die krystallinischen werden es bei erhöhter Temperatur.

4. Schon verdünnte Salzsäure zerlegt alle diese Verbindungen, am schwersten die der Hyoglykocholsäure. Die Niederschläge entstehen aber auch bei Gegenwart von Salzsäure dann, wenn diese durch reichlicher zugesetzte Gallenbestandtheile neutralisirt wurde. Die Verbindungen der Alkaloide mit unserer Gallensäure können im Mangan zerlegt — das Alkaloid in leicht resorbirbare Form gebracht werden, aber es kann auch lösliches Alkaloidsalz durch reichlichen Galleuerguss zersetzt — das Alkaloid gefällt werden.

5. Ammon und andere Basen zerlegen die Verbindungen theils völlig, theils nur partiell.

6. Alle diese Verbindungen ohne Ausnahme lösen sich in Galle oder einer Lösung von gallensauren Salzen. Wenn im Darme oder in der Leber auch vorübergehend ein schwer lösliches Salz gebildet wäre, so muss es in dem Maasse als neue Galle damit in Berührung kommt, in Lösung gehen. Da übrigens die Verbindungen des Strychnins mit den Gallensäuren nicht gerade schwer löslich sind, können sie das lange Verweilen dieses Alkaloids in der Leber, von dem man sich häufig überzeugen kann und gewisse cumulative Wirkungen, die man daraus erklären möchte, nicht ausschliesslich bedingen.

7. Die Lösungen dieser Verbindungen in überschüssiger Galle resp. gallensaurem Natron, gestatten eine Diffusion von Alkaloid. Selbst die reinen Verbindungen ohne solchen Ueberschuss diffundiren. Die Gallensäuren können eine Resorption vom Darme aus vielleicht etwas verlangsamen, aber nicht verhindern. Auch bei eingenommenem Curarin kann die geringe Wirksamkeit nicht durch Einwirkung von Gallensäuren erklärt werden.

8. Das glykocholsaure Strychnin wirkt, in überschüssiger Galle gelöst, Fröschen subcutan injicirt, zwar etwas weniger energisch als salpetersaures Strychnin, aber die Differenz ist nicht so bedeutend, dass dadurch die geringere Wirksamkeit des Strychnins erklärt werden könnte, welches nach dem Verweilen in der Leber sich im Thierkörper verbreitet.

9. Gallensaures Chinin wirkt quantitativ gleich mit dem salzsauren.

10. Die Verbindungen der Gallensäuren mit Morphin, Nicotin und Conin sind leicht löslich.

Ueber das Hydrobilirubin. R. Maly*) beschreibt die Eigenschaften seines durch Natriumamalgam aus Bilirubin dargestellten Hydrobilirubins**), welches in jeder Beziehung mit Jaffé's***) Harnfarbstoff übereinstimmt, wie folgt:

1. Die Verbindungen mit Kali, Natron, Ammon, Kalk, Baryt sind in Wasser löslich, die Lösungen braun, in verdünntem Zustande gelb wie Harn; aus concentrirten Lösungen fällen Säuren das Pigment.

2. Mit den meisten schweren Metallen entstehen schwer lösliche Niederschläge in rother oder braunrother Farbe, so mit Zink, Silber, Blei, Kupfer, Cadmium etc. Die Silber- und die Zinkverbindung enthalten 3 Aeq. Metall.

3. Die sauren Lösungen wie die alkoholische sind granatroth und werden beim Verdünnen rothgelb, dann aber rosenfarben; sie geben, vor den Spectralapparat gebracht, ein sehr markirtes Absorptionsspectrum, das den Spectralabschnitt b — F umfasst und noch bei grosser Verdünnung zu sehen ist.

4. Alkalien machen die Spectralerscheinung fast verschwinden.

5. Die ammoniakalische Lösung der Zinkverbindung oder auch jede ammoniakalische zinkhaltige Lösung des Pigments gibt ein noch dunkle-

*) Ber. d. Kaiserl. Acad. d. Wissensch. in Wien 1872, p. 39.

**) Diese Zeitschr. Bd. 11, p. 110.

***) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 150 u. 153.

res Absorptionsband, das etwas vor b beginnt und bis zur Mitte des Spectralabschnittes b — F geht.

6. Dieselben Lösungen (5) zeigen eine intensiv grüne Fluorescenz von seltener Schönheit.

Alle diese Eigenschaften ohne Ausnahme zeigt auch der Urobilin genannte Harnfarbstoff von Jaffé.

Im Darmcanal haben Vanlair und Masius das Jaffé'sche Urobilin gefunden und Jaffé hat die Identität bestätigt, so dass der Kreislauf der Gallenfarbstoffe klar erscheint. Im Darmcanal mit seinem oft 50 % Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch findet die Reduction des Bilirubins und Biliverdins wie bei der künstlichen Darstellung statt, das Hydrobilirubin wird zum Theil resorbirt, gelangt ins Blut und wird von den Nieren als unnütz ausgeschieden. Auf dem Wege durch das Blut ist das Hydrobilirubin sehr leicht nachzuweisen: Ochsenblutserum, das von den letzten Blutkörperchen befreit, intensiv gelb erscheint, gibt Verdunklung des Spectrums genau von b an, und nach Zusatz von Ammon und einer kleinen Menge Zinksalz den oben beschriebenen, etwas nach links gerückten Streifen. Aehnliche Erscheinungen hat R. Pribram an Pferdeblutserum gesehen. Das letzte Glied der Beweisführung, die Diffusionsfähigkeit des Hydrobilirubins wurde im Dialysator und am Hunde nach subcutaner Injection constatirt.

Ueber die Reaction des Cholesterins mit Schwefelsäure und Chloroform. Nach Untersuchungen von E. Salkowski*) gelingt diese elegante Reaction in folgender Weise ausgeführt leicht und sicher.

Löst man einige Centigramme Cholesterin in Chloroform (c. 2 CC.), setzt dann etwa das gleiche Volumen concentrirte Schwefelsäure hinzu und schüttelt um, so färbt sich die Chloroformlösung schnell blutroth, dann schön kirschroth bis purpurn, und diese Farbe hält sich tagelang unverändert. Gleichzeitig bemerkt man, dass die unter dem Chloroform stehende Schwefelsäure eine starke grüne Fluorescenz zeigt.

Giesst man einige Tropfen der rothen Chloroformlösung in eine Schale, so färbt sie sich sehr schnell blau, dann grün, endlich gelb. In ein absolut trockenes Reagensglas lässt sich die Chloroformlösung ohne Aenderung ihrer Farbe umgiessen — sowie dieses aber nur eine Spur Feuchtigkeit enthält, tritt die oben erwähnte Farbenveränderung ein. Durch erneuten Zusatz von Schwefelsäure zu einer so entfärbten Lösung

---

*) Arch. d. Physiologie Bd. 6, p. 207.

lässt sich die ursprüngliche Farbe wieder herstellen. Ebenso wird die Lösung durch Zusatz von Alcohol, Aether, irgend welchen Säuren etc. verändert und schliesslich entfärbt. Selbst mit Chloroform lässt sie sich nicht mischen, ohne sich zu verändern, vielleicht wegen einer Spur diesem beigemischten Wassers. Die Lösung wird beim Verdünnen damit erst blasser, dann blau, endlich fast farblos, zeigt dann jedoch eine schöne grüne Fluorescenz. Nur beim Verdünnen mit Eisessig geht die Farbenveränderung zwar bis zum Blau, aber nicht weiter.

Die Schwefelsäure unter dem Chloroform zeigt, wie gesagt, eine deutliche grüne Fluorescenz. Giesst man sie tropfenweise in Eisessig (etwa $^1/_2$ Stunde nach Anstellung der Reaction), so erhält man eine violette, oder bei stärkerer Verdünnung rosa gefärbte Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz, die die allergrösste Aehnlichkeit zeigt mit einer durch Eisessig verdünnten Pettenkofer'schen Gallensäureprobe, ja oft von dieser gar nicht zu unterscheiden ist. Die Nüance der Farbe wechselt etwas; lässt man die Schwefelsäure längere Zeit in Berührung mit der Cholesterinlösung, so zeigt sie nach Eintragen in Eisessig eine stärker blaue Farbe, aber auch die Pettenkofer'sche Reaction zeigt, mit Eisessig verdünnt, nicht immer dieselbe Farbennüance.

Die Spectraleigenschaften sind nicht ganz constant und zeigen wohl, dass man es mit einem Gemisch von Substanzen zu thun hat, von denen bald die eine, bald die andere prävalirt; in manchen Fällen findet man eine überraschende Uebereinstimmung mit der Pettenkofer'schen Probe auch in diesem Punkt. Die Angaben über die Absorptionsstreifen der verdünnten Pettenkofer'schen Probe sind etwas wechselnd. Koschlakoff und Bogomoloff beschrieben zuerst vier Spectralstreifen *), später gab dann Bogomoloff an **), dass die Absorptionsstreifen verschieden seien, je nachdem man die Reaction mit Glycholsäure, Taurocholsäure oder Cholsäure (Cholalsäure) mache. Diese Angabe ist indessen sicher unrichtig, es werden offenbar von allen drei Säuren dieselben Körper gebildet und die Absorptionsstreifen sind in der That davon unabhängig, wovon sich Verf. durch Versuche überzeugte, sie wechseln jedoch etwas nach den verschiedenen bei der Reaction statthabenden Umständen, wie auch Wolf in seiner Inauguraldissertation ***)

*) Med. Centralbl. 1868, p. 529.
**) Med. Centralbl. 1869, p. 529.
***) Wolf, Zur Pathol. des Icterus. Königsberg 1869.

hervorgehoben hat. Salkowski findet Wolf's Beschreibung der Streifen zutreffend, ganz constant sind die Erscheinungen indessen nicht.

Beim Schütteln der Chloroformmischung mit Wasser geht in dieses eine Sulfosäure über, die ein gut krystallisirendes Barytsalz bildet.

Das angegebene Verhalten stellt übrigens ein ziemlich feines Reagens auf Cholesterin dar, nur sind die Erscheinungen bei sehr geringen Mengen natürlich etwas modificirt.

Löst man einige Stäubchen Cholesterin in etwa 1 CC. Chloroform, setzt ein gleiches Volum concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt gelinde zur Beschleunigung der Reaction unter zeitweiligem Schütteln, so nimmt das Chloroform sehr bald eine schön rosarothe oder violette Farbe an. Die Schwefelsäure färbt sich citrongelb mit ausgeprägtem grünem Reflex. Verdünnt man sie mit Eisessig, so erhält man eine schwach roth gefärbte, grün fluorescirende Flüssigkeit.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber eine Modification der Dumas'schen Stickstoffbestimmung. L. Kessler*) verbrennt zur Stickstoffbestimmung die organische Substanz mit Kupferoxyd nach Dumas' Methode, sammelt aber die Gase nicht über Quecksilber, sondern in einer Kautschuktasche, welche zwischen dem Verbrennungsrohr und der graduirten Röhre eingeschaltet wird. Diese Tasche besteht aus zwei Scheiben geschmeidigen und entschwefelten Kautschuks, welche an ihren Rändern verbunden sind und enthält, zur Absorption der Kohlensäure, einige Gramme Aetzkalilauge. Die Tasche wird erst dann mit dem Verbrennungsrohr verbunden, nachdem man sich in bekannter Weise durch einen Versuch überzeugt hat, ob alle Luft aus dem Apparate durch einen Kohlensäurestrom ausgetrieben ist. Während der Verbrennung wird der ganze Absorptionsapparat unter Wasser getaucht, um etwaige Verluste durch Endosmose zu vermeiden. Ist die Verbrennung beendigt, so führt man das Stickgas in die graduirte Röhre über und misst wie gewöhnlich.

*) Compt. rend. Tom. 74, p. 683.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Analyse der Aether. J. A. Wanklyn*) empfiehlt zur Analyse der zusammengesetzten Aether folgende Methode. 5—10 Grm. der zu untersuchenden Aether werden mit überschüssiger Barytlösung in ein Rohr eingeschmolzen und darauf im Wasserbade bis zur vollständigen Zersetzung des Aethers erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man den Inhalt der Röhre mit Wasser und destillirt den gebildeten Alkohol ab. Aus dem absoluten und spec. Gewicht des Destillats lässt sich dann leicht die erhaltene Menge Alkohol in bekannter Weise berechnen. Anstatt Baryt lässt sich auch recht gut eine alkoholische Lösung von Aetzkali verwenden, jedoch muss man deren Alkoholgehalt kennen, um diesen später in Abrechnung bringen zu können. Für die Analyse der Fette empfiehlt Wanklyn die Zersetzung derselben mit einem Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure, indem er hofft, aus dem hierbei aus dem Glycerin entstehenden Isopropyljodür die Menge des ersteren berechnen zu können. Es ist jedoch noch festzustellen, ob Glycerin und Jodwasserstoffsäure genau die Quantität Isopropyljodür liefern, welche die Formel verlangt und ebenso, worauf Wanklyn selbst aufmerksam macht, wie sich die bei diesem Verfahren aus den Fetten abgeschiedenen Säuren gegen Jodwasserstoff oder gegen Jod, Phosphor und Wasser verhalten. (Vergleiche hierzu die früher von Wanklyn vorgeschlagene Analyse der zusammengesetzten Aether durch Titration, diese Zeitschrift Bd. 6, p. 241).

Quantitative Bestimmung der Citronensäure. Dieselbe gründet J. Creuse**) auf die Unlöslichkeit des citronensauren Baryts in Alkohol. Man löst 1—2 Grm. in 10—20 CC. destillirten Wassers, neutralisirt die Lösung mit Ammon wenn sie sauer, mit Essigsäure wenn sie alkalisch ist, fügt sodann einen geringen Ueberschuss einer neutralen Lösung von essigsaurem Baryt hinzu und endlich das doppelte Volum Alkohol von 95%. Nach 12—24stündigem Stehen sammelt man den citronensauren Baryt auf einem Filter, wäscht mit Alkohol aus und trocknet bei mässiger Wärme. Schliesslich führt man den citronensauren Baryt durch Glühen und Anfeuchten mit Schwefelsäure in schwefelsauren über und berechnet nach der Formel $3\,BaO,\ C_{12}H_5O_{11}$ für drei Aeq. Baryt ein Aeq. Citronensäure.

---

*) Chem. News. Vol. 26, p. 134.

**) Chem. News. Vol. 26, p. 50.

Ueber Hager's Methode zur quantitativen Bestimmung der Chinaalkaloide mittelst Pikrinsäure. O. Medin*) hat durch eine grosse Reihe von Versuchen bestätigt, dass die Hager'sche**) Methode zur quantitativen Bestimmung der Chinaalkaloide, entgegen den Angaben von E. A. van der Burg***) vollständig zuverlässig ist. Nach Medin ist die Pikrinsäure ein ausgezeichnetes Fällungsmittel für Alkaloide, weil die Fällung nicht allein vollständig ist, sondern auch weil die entstehenden Verbindungen eine constante Zusammensetzung haben und nur spurenweise in dem Waschwasser löslich sind. Die Angaben von van der Burg, dass die Extraction der Alkaloide aus den Rinden nicht vollständig sei, fand Verf. nicht bestätigt. Den anderen Umstand, welcher diese Methode unbrauchbar machen soll, fand van der Burg darin, dass mit der Ausfällung der Pikrinate fremde Stoffe mit niedergeschlagen werden. Schon Hager selbst hat diesen Punkt nicht übersehen, hält aber den dadurch bedingten Fehler für nicht grösser, als den geringen Verlust an Pikrinat beim Auswaschen. Verf. schliesst sich dieser Ansicht Hager's an. Was schliesslich die Ausführung der Untersuchung betrifft, so kann nach Medin wohl keine Methode, was Schnelligkeit und Bequemlichkeit anbetrifft, mit dem Hager'schen Verfahren verglichen werden. Die Arbeit, mit Einschluss des Auswaschens der Pikrinate, ist in höchstens 4—5 Stunden beendigt, das Trocknen des Niederschlags kann dagegen mehrere Stunden währen, ehe er constantes Gewicht angenommen.

Quantitative Eiweissbestimmungen. Paul Liborius†) hat unter Dragendorff die Zuverlässigkeit der verschiedenen zur quantitativen Bestimmung des Albumins in Vorschlag gekommenen Methoden geprüft und ist zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Sowohl die Scherer'sche als auch die Berzelius'sche Methode gaben zu niedrige Resultate und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil bei ihnen gewisse Eiweissmodificationen sich der Bestimmung entziehen können.

2. Gegenwart von Salzen und gewissen Säuren (in Bezug auf ihre Quantität innerhalb bestimmter und zwar nicht sehr enger Grenzen) hin-

---

*) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 36, p. 25.
**) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 477.
***) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 305.
†) Pharm. Centralh. Bd. 13, p. 121.

dert die Fällung des durch Kochen überhaupt fällbaren Albumins in keiner Weise, sondern ist sogar nothwendige Bedingung zum Zustandekommen einer möglichst vollständigen Ausscheidung.

3. Die Methode durch Fällung mit Alkohol gibt gegenwärtig noch die genauesten Resultate.

4. Die Haebler'sche Methode (Differenz der spec. Gewichte des ursprünglichen und des durch Kochen vom Albumin befreiten Urins) ist ihrer zu grossen Ungenauigkeit wegen nicht brauchbar.

5. Die Hoppe-Seyler'sche Methode der Bestimmung mittelst des Polarisationsapparates ist gleichfalls nicht wohl anwendbar, weil einmal die specifische Drehung für Albumin nach Controlversuchen der Scherer'schen und Berzelius'schen Methoden berechnet ist, und weil andererseits es höchst wahrscheinlich ist, dass im Urin verschiedene Eiweissmodificationen mit verschiedenen specifischen Drehungsvermögen nebeneinander vorkommen können.

6. Die Anwendung der Méhu'schen Methode ist zu verwerfen, weil die Filtration bei ihr zu lange dauert und schliesslich die Resultate doch viel zu grosse Fehler zeigen.

7. Das reine Serumalbumin, wie es aus dem Blute gewonnen wird, ferner Caseïn der Milch und das Hühneralbumin scheinen mit dem Tannin unter einem bestimmten Verhältnisse eine Verbindung einzugehen. Bei diesen Eiweissstoffen ist es möglich, durch Titriren mit Tanninlösung den Albumingehalt nahezu richtig zu bestimmen. Bei Versuchen mit pathologischem Urin fielen die Resultate so verschieden aus, dass hier noch andere Factoren in Betracht kommen, die sich vorläufig der Beurtheilung entziehen. Verf. vermuthet, dass das Serumalbumin beim Uebergange in den Harn seine Eigenschaften zum Theil wenigstens verändert und in Folge dessen vielleicht auch das Verhältniss, in welchem es sich mit dem Tannin verbindet, ein wesentlich anderes wird, während die Gegenwart normaler Harnbestandtheile das Verhältniss, in welchem sich Serumalbumin mit Tannin verbindet, nicht erheblich modificirt.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Bestimmung des Bierextractes. V. Griessmayer*) hat gefunden, dass, bei der directen Bestimmung des Extractgehaltes von Biersorten durch Eindampfen, mit den Wasserdämpfen sich auch Glycerin und Bernsteinsäure verflüchtigt, wodurch das Resultat um etwa 0,2 Procent niedriger ausfällt als nach der indirecten Balling'schen Methode.

Was nun die indirecte Balling'sche Methode betrifft, so beruht dieselbe auf der Tabelle, welche die den spec. Gewichten von Zuckerlösungen entsprechenden Extractprocente angibt. Balling hat seiner Zeit diese Bestimmungen mit dem Tausendgranfläschchen ausgeführt, und es ist zu vermuthen, dass bei einer solchen Belastung die Empfindlichkeit der Waage sehr gering gewesen sein mag.

Verschiedene Collisionen, in welche der Verf. durch die Balling'sche Tabelle gerieth, bewogen ihn, selbst Fundamentalversuche über den Extractgehalt von Zuckerlösungen anzustellen, und er kam dabei zu dem schon von ihm vermutheten Resultate, dass auch die Balling'sche Methode in der Regel geringere Procente angibt, als wirklich vorhanden sind.

Balling hat bekanntlich zwei Tabellen ausgearbeitet. In der einen gibt er den Extractprocentgehalt an, welcher Zuckerlösungen von 0 bis 19,272 specifischem Gewicht entspricht, und zwar von einem Zehntausendstel zum anderen; in der zweiten Tabelle von 0 bis 75 wird nur von 10 zu 10° die entsprechende specifische Schwere angeführt.

Um nun seine Versuche mit den Balling'schen vergleichen zu können, hat der Verf. diese zweite Tabelle in der Art interpolirt, dass er von 19,272 bis 51,4277°, entsprechend den specifischen Gewichten von 1,08 bis 1,241, eine vollständige Scala aller specifischen Gewichte von

*) Der bayer. Bierbrauer 1871, No. 12, und Dingl. polyt. Journ. **204**, 250.

einem Zehntausendstel zum anderen nach Analogie der von Balling ausgerechneten ersten Tabelle von 0 bis 19,272 entwarf.

Der Verf. führte seine Bestimmungen des specifischen Gewichtes selbstverständlich mittelst des Pyknometers aus. Er stellte Zuckerlösungen von bestimmtem Gehalte dar, nahm davon die specifischen Gewichte und verglich hiermit die Balling'schen Gehalte. So entstand folgende Tabelle:

Specifisches Gewicht.	Extractprocentgehalt nach Griessmayer	nach Balling	Differenz.
1,23182	50	49.883	+ 0.117
1,19399	42,82	42,77	+ 0,05
1,17114	39,23	38.35	+ 0,88
1,15094	34,39	34.31	+ 0.08
1,14894	34,03	33.905	+ 0,125
1.14194	32,65	32.4782	+ 0.1718
1.12006	28,08	28.17	— 0.09
1.11398	26,72	26.69	+ 0.03
1,10176	24,24	24,063	+ 0,177
1,08420	20,28	20,22	+ 0.06
1.05061	12,504	12.428	+ 0,076
1.03878	9,789	9.604	+ 0,185
1.03394	8.482	8.425	+ 0.057
1.02450	6,129	6.122	+ 0,007

Die Balling'schen Bestimmungen sind also durchschnittlich um 0,13 Proc. niedriger, als der directe Versuch ergibt.

Da die neuerdings von Metz verbesserte aräometrische Analyse des Bieres *) sich auf die Balling'schen Tafeln gründet, so leidet sie natürlich bezüglich der Extractbestimmung an demselben Fehler.

Der Verfasser schlägt deshalb vor allen gefundenen Extractgehalten 0,2 Procent hinzuzuaddiren bis eine genaue Methode ermittelt sei. —

Bei den durch die Balling'sche und Metz'sche Methode erhaltenen Zahlen ist dies unzulässig, man dürfte, nach des Verfassers Angabe, höchstens 0,13 Procent zuaddiren.

Prüfung der Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche mit Hülfe des Mikroskopes. Aug. Vogl hat über diesen Gegenstand

*) Vergl. diese Zeitschr. 11, 335.

ein kleines Werk *) geschrieben. Verf. schildert in allgemein verständlicher Weise den mikroskopischen Bau der betreffenden Objecte und knüpft daran jedesmal eine Anleitung zur Erkennung der vorkommenden Verfälschungen. Das mit zahlreichen guten Holzschnitten ausgestattete Büchlein wird Vielen willkommen sein; ich muss mich hier damit begnügen darauf aufmerksam zu machen.

Ueber die Methoden zur Unterscheidung und Trennung von Seide, Wolle und Pflanzenfasern in gemischten Geweben. Auf das verschiedene Verhalten dieser thierischen und pflanzlichen Fasern zu Reagentien, sowie auf ihre grössere oder geringere Verwandtschaft zu künstlichen Farbstoffen, gründet E. Kopp **) eine Trennungs- und Unterscheidungsmethode derselben und gibt zugleich eine Zusammenstellung ihrer wichtigsten Reactionen.

Alle pflanzlichen Gespinnstfasern (Baumwolle, Flachs, Hanf etc.) widerstehen, da sie sämmtlich Cellulose als Hauptbestandtheil enthalten, der Einwirkung kochender Alkalien, werden aber von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure in der Kälte, beim Kochen auch durch verdünnte Säuren in Gummi und Zucker verwandelt. Rauchende Salpetersäure, besser ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure führen Pflanzenfaser unter Beibehaltung ihres physischen Aussehens in Schiessbaumwolle oder Pyroxylin über. Ammoniak hat auf Baumwolle und Hanf keinen Einfluss; Kupferoxyd-Ammoniak (Schweitzer's Reagens) löst diese Substanzen auf. Reine pflanzliche Gespinnstfasern haben wenig Verwandtschaft zu künstlichen Farbstoffen, — Seife verhindert ihre Färbung vollständig; der Einwirkung von Chlor und unterchlorigsauren Salzen widerstehen sie und entwickeln beim Verbrennen keinen charakteristischen Geruch.

Wolle wird von Säuren nicht angegriffen, durch Alkalien jedoch, besonders bei höherer Temperatur, zerstört. Es bildet sich dabei Schwefelnatrium, welches durch essigsaures Bleioxyd leicht nachgewiesen werden kann. Salpetersäure, Chlor und unterchlorigsaure Salze färben die Wolle gelb; — in Schweitzer's Reagens ist sie in der Kälte unlöslich, in

---

*) „Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche. Anleitung zum richtigen Erkennen und Prüfen der wichtigsten im Handel vorkommenden Nahrungsmittel, Genussmittel und Gewürze mit Hülfe des Mikroskops.

Zum allgemeinen, sowie zum speciellen Gebrauche für Apotheker, Droguisten, Sanitätsbeamte, Industrielle etc. bearbeitet von Dr. Aug. Vogl, Professor am deutschen Polytechnikum in Prag." Wien bei G. J. Manz.

) Dingler's polytechn. Journal **205, 563.

der Wärme leicht löslich. Zu Farbstoffen zeigt die Wolle grosse Verwandtschaft und entwickelt beim Verbrennen den charakteristischen Geruch nach verbranntem Horn.

Einen ähnlichen Geruch gibt Seide beim Verbrennen von sich. Von concentrirten Säuren wird dieselbe, namentlich in höherer Temperatur, gelöst; verdünnte Säuren wirken wenig auf sie ein; kalte Salpetersäure färbt dieselbe gelb. Concentrirte Alkalilaugen lösen die Seide auf, verdünnte verändern sie nur; Ammoniak bleibt ohne Wirkung, dagegen wird sie durch Schweitzer's Reagens verflüssigt. Zu Farbstoffen verhält sich Seide wie Wolle. —

Kopp schlägt nun zur Erkennung der Gegenwart von Pflanzenfasern in einem aus Wolle und Seide bestehenden Gewebe folgendes Verfahren vor:

Man kocht das Zeug mit einer wässerigen Lösung von Aetznatron (10 Theile geschmolzenes Aetznatron in 100 Theilen Wasser), wodurch Wolle und Seide gelöst, die Pflanzenfasern aber nicht angegriffen werden. Gibt essigsaures Bleioxyd in dem alkalischen Filtrat nur eine Trübung, die sich beim Umschütteln wieder löst, so ist nur Seide — bleibt ein schwarzer Niederschlag, so ist auch Wolle zugegen. Anstatt der Bleilösung kann man auch einige Tropfen Nitroprussidnatriumlösung anwenden.

Der in Alkalien unlösliche Niederschlag repräsentirt die Menge der Pflanzenfaser. Ist dieselbe gefärbt, so bringe man die ausgewaschene Faser in lauwarmes Wasser, welches mit 5 Proc. Salzsäure angesäuert ist; 10 Minuten später füge man etwas Chlorwasser oder Chlorkalklösung zu, wodurch die Farbe verschwindet. —

Sobald das Gewebe stark mit Farbestoff beladen ist, bringt man dasselbe fein geschnitten in ein kaltes Gemisch aus 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure (66° Baumé) und 1 Vol. starker, rauchender Salpetersäure. Hierdurch werden Wolle, Seide nnd Farbestoff oxydirt und zerstört, die Pflanzenfaser dagegen wird in Schiessbaumwolle oder Pyroxylin umgewandelt und behält ihre charakteristische, faserige Textur. Das Ganze wird in viel Wasser gebracht, in welchem sich die Schiessbaumwolle absetzt; die Flüssigkeit wird abgegossen, die Schiessbaumwolle filtrirt, getrocknet und verpufft.

Bei weissen oder nicht zu dunkel gefärbten Stoffen kann man auch zur Prüfung die Verwandtschaft der thierischen Faser zu künstlichen Farbstoffen benutzen. — Dunkle Gewebe müssen in diesem Fall mit Chlorwasser und durch Kochen mit Wasser entfärbt werden. Bei dieser Me-

thode ist zu beachten, dass auch Baumwolle Anilinfarben annehmen kann, besonders wenn sie mit zum Appretiren dienenden Stoffen (z. B. Stärke) imprägnirt ist. Diese müssen dadurch entfernt werden, dass man das Gewebe mit Wasser kocht, welches in 100 Theilen 2 Theile kohlensaures Natron und ein wenig Seife enthält. Dann wird das Zeug in heissem Wasser gespült, 10 Minuten lang in Wasser von 50—60° C. gelegt, welches 2 Proc. Salzsäure oder Schwefelsäure enthält und endlich tüchtig gewaschen. Inzwischen wird das Färbebad bereitet. Nimmt man hierzu z. B. Anilinroth, so löse man einige Decigramm desselben in 25—30 CC. Wasser auf, erhitze zum Sieden, und setze während des Kochens tropfenweise Natronlauge zu, bis die Farbe hellrosenroth erscheint. Nach dem Wegnehmen vom Feuer wird das Gewebe in die Flüssigkeit gebracht, nach einigen Minuten herausgenommen, ausgewaschen und getrocknet. Die Seiden- und Wollenfäden haben sich hierdurch lebhaft roth gefärbt, während die Fäden pflanzlichen Ursprungs ungefärbt blieben.

Erkennung der Gegenwart von Wolle in Seide und von Seide in Wolle. — Ist das zu prüfende Gewebe weiss oder hellfarbig, so bringe man dasselbe in eine, durch Kochen von Bleiglätte mit Natronlauge bereitete, klare Lösung. Die Wollfäden werden schwarz gefärbt, während die Seidenfäden unverändert bleiben.

Stefanelli wendet zur Trennung dieser thierischen Faser das Schweitzer'sche Reagens an, indem er Stücke von zwei Quadratcentimetern in 10—12 CC. der blauen Kupferlösung legt, wodurch alle Seide nach 5—6 Minuten gelöst, die Wolle jedoch nicht angegriffen wird. War die Seide schwarz gefärbt, so muss man sowohl das doppelte Volum der Kupferlösung als auch die doppelte Zeit zur Trennung anwenden.

Nach Herausnahme des aus Wolle bestehenden Rückstandes gibt die blaue Kupferlösung, — wenn sie rasch mit Salpetersäure übersättigt wird — keinen merklichen Niederschlag, was jedoch bei Gegenwart pflanzlicher Faser immer der Fall ist.

Auch folgendes Verfahren lässt sich nach Kopp anwenden:

Man bringe das Gewebe in kalte concentrirte Salzsäure. Nach kurzer Zeit ist die Seide gelöst, während Wolle- und Pflanzenfaser unverändert bleiben. Man fügt Wasser hinzu, sammelt den Rückstand auf einem Filter und nimmt nun eine Trennung der Wolle von Pflanzenfaser nach den oben beschriebenen Methoden vor.

Zur Bestimmung des Werthes der Albuminsorten hat Martin Ziegler*) eine Methode angegeben, welche in der directen Bestimmung des Gewichtes des Albumins in geronnenem Zustande besteht. Um das Albumin zum Gerinnen zu bringen kann man nicht blosses kochendes Wasser anwenden, weil dasselbe das Blutalbumin zu so feinen Theilen coagulirt, dass das Filtriren fast unmöglich ist, und weil dasselbe mit gewissen alkalischen Albuminsorten überhaupt kein Coagulum hervorbringt. Wegen des ersteren Uebelstandes erscheint auch angesäuertes Wasser als nicht anwendbar, eine kochende Alaunlösung dagegen gibt, nach des Verfassers Versuchen, die besten Resultate.

Zur Ausführung der Prüfung verfährt der Verfasser folgendermaassen:

20 Grm. des zu prüfenden Albumins werden in 0,1 Liter Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit wird durch ein Seidensieb gegossen und zum Absetzen der unlöslichen Theile einige Zeit stehen gelassen. Dann zieht man mit einer Pipette 10 CC. des klaren Theiles ab und lässt diese abgezogene Portion tropfenweise in eine in einer Porzellanschale enthaltene kochende 20procentige Alaunlösung fallen. Man giesst den Inhalt der Porzellanschale darauf in einen graduirten Cylinder, lässt den Niederschlag von geronnenem Albumin sich am Boden desselben ansammeln, beobachtet sein Ansehen und sein Volumen, bringt ihn auf ein Filter, wäscht mit kochendem Wasser aus, trocknet und wägt ihn.

de Coninck**) hat dieses Verfahren im Auftrage der Mühlhausener Gesellschaft geprüft. Er untersuchte zunächst das nach demselben erhaltene geronnene Albumin auf einen Gehalt an Thonerde und fand, dass derselbe unbedeutend ist. 1,16 Grm. trockenes geronnenes Albumin liessen nämlich beim Einäschern nur 0,01 Grm. Thonerde zurück.

Verfasser suchte ferner die Frage zu beantworten, ob etwa die nicht coagulirbaren löslichen Stoffe, welche in dem Albumin enthalten sein können, darauf hinwirken, die Resultate unrichtig zu machen. Er vermischte zu diesem Zweck gewöhnliches gutes Eiweiss mit verschiedenen Mengen von Gummi und prüfte diese Mischungen sowie das nicht mit Gummi versetzte Eiweiss nach dem beschriebenen Verfahren. Dabei ergab sich, dass das Gewicht der aus den Mischungen erhaltenen Niederschläge nicht dem Albumingehalt der Mischungen proportional, sondern geringer war, und zwar so, dass es von dem wirklichen Albumingehalt um so mehr

*) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse **41**, 269 und Dingl. polytechn. Journ. **205**, 454.

**) Ebendaselbst.

abwich, je mehr Gummi die betreffende Mischung enthielt. Die gefundenen Gewichte der Niederschläge sind nachstehend unter I, die dem Albumingehalte der untersuchten Proben entsprechenden Gewichte unter II angegeben.

	a) Albumin für sich:	b) 80 Thl. Albumin m. 20 Thln. Gummi:	c) 70 Thl. Albumin m. 30 Thln. Gummi:	d) 60 Thl. Albumin m. 40 Thln. Gummi:
I.	1,58 Grm.	1,10 Grm.	0,90 Grm.	0,60 Grm.
II.	1,58 «	1,26 «	1,11 «	0,95 «

Das Gummi verhindert hiernach einen Theil des Albumins am Gerinnen und das Ziegler'sche Verfahren würde also bei einem mit Gummi verfälschten Albumin den Albumingehalt zu gering angeben. Da aber das Gummi bei der Anwendung des Albumins in der Druckerei wahrscheinlich dieselbe störende Wirkung ausübt, so dürften die nach der Ziegler'schen Methode erhaltenen Zahlen dennoch den Werth des Albumins richtig angeben.

Die Volumina der Niederschläge bei de Coninck's Versuchen betrugen bei a und b je 70 CC. bei c 50 CC. und bei d 45 CC. Das Ansehen derselben war das von Fasern, deren Feinheit mit dem Gummigehalt der Mischung zunahm; die Niederschläge von c und d waren blos leichte Flocken.

Der Verfasser vermischte ferner Albumin mit verschiedenen Mengen von Dextrin und prüfte diese Mischungen ebenfalls nach dem Ziegler-schen Verfahren.

Die Resultate — die Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie oben — waren folgende:

	a) Albumin für sich:	b) 90 Thl. Albumin mit 10 Thln. Dextrin:	c) 80 Thl. Albumin mit 20 Thln. Dextrin:
I.	1,35 Grm.	1,21 Grm.	1,07 Grm.
II.	1,35 «	1,22 «	1,08 «

	d) 60 Thl. Albumin mit 40 Thln. Dextrin:	e) 50 Thl. Albumin mit 50 Thln. Dextrin:	f) 30 Thl. Albumin mit 70 Thln. Dextrin:
I.	0,90 Grm.	0,75 Grm.	0,32 Grm.
II.	0,81 «	0,68 «	0,41 «

Wie man sieht, stimmen die Zahlen unter I. und II. hier ziemlich gut überein oder weichen doch bei d, e und f in verschiedenem Sinne von einander ab, so dass ein solcher Einfluss wie er oben für das Gummi angegeben ist, beim Dextrin nicht stattfindet*). Die Volumina der Nieder-

*) Die Zahlen unter II sind in der Abhandlung de Coninck's von b an nicht richtig, weshalb derselbe zum Theil zu anderen Schlüssen gelangt. — (Anmerk. aus Dingl. polyt. Journal.)

schläge betrugen bei a, b und c je 70 CC., bei d 50 CC., bei e 45 CC. und bei f 35 CC. Das Ansehen der Niederschläge war folgendes: a grobe, undurchsichtige Fasern; b feinere, aber immer noch von einander getrennte Fasern; c noch feinere, zusammengeklebte Fasern; die übrigen Niederschläge bildeten einen Brei, der um so flüssiger war, je mehr Dextrin das betreffende Albumin enthielt.

Nach diesen Versuchen ist das Ziegler'sche Verfahren, wenn auch nicht zur Bestimmung des absoluten Gehaltes an Albumin, doch zur Bestimmung des relativen Werthes verschiedener Albuminsorten für den Zeugdruck vollkommen geeignet. Dies ergibt sich auch aus anderen Versuchen de Coninck's, bei denen er verschiedene im Handel vorkommende Albuminsorten einerseits nach dem Ziegler'schen Verfahren prüfte und andererseits zur Bereitung von Ultramarindruckfarben verwendete und dann mit diesen Farben ein Stück Zeug bedruckte und dasselbe nach dem Dämpfen verschiedenen Proben in Bezug auf die Haltbarkeit der Farben unterwarf. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmten mit den durch die Ziegler'sche Probe erhaltenen im Allgemeinen überein.

Bei der Ausführung dieser Probe muss die Alaunlösung in vollem Kochen sein. Das Ansehen und das Volumen der Albumin-Niederschläge bieten keine hinreichend sicheren Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Albumingehaltes dar und es ist deshalb unerlässlich die Niederschläge abzufiltriren und zu wägen. Zum Abfiltriren des geronnenen Albumins rathen die Verfasser Kattunfilter anzuwenden, weil dieselben die Flüssigkeit schneller durchlaufen lassen als Papierfilter. Die Filter werden getrocknet und gewogen und nachher mit dem Niederschlage wieder getrocknet und gewogen. Das Trocknen muss bei verschiedenen zu vergleichenden Proben in gleicher Weise geschehen und es ist daher am besten die Prüfungen gleichzeitig auszuführen.

Zur Werthbestimmung der Anilinfarbstoffe schlägt A. Müller*) ein Verfahren vor, welches darauf beruht, dass der zu untersuchende Farbstoff mittelst Collodiums auf eine durchsichtige Glasplatte, in sehr dünner Schicht aufgetragen und dann mit einem in gleicher Weise behandelten Normalpigment verglichen wird.

Um diese Vergleichung so genau wie möglich zu machen, muss auf die Darstellung der Collodiumlösung wie auf die Dimensionen der Collodium-

*) Dingl. polytechn. Journal **202**, 458.

schicht die grösste Rücksicht genommen werden, da natürlich ein dickflüssiges Collodium mit derselben Menge Farbstoff weit dunklere Schichten erzeugt, als ein dünneres. Der Verfasser schlägt deshalb zu diesen Bestimmungen ein Normal-Collodium vor, das er durch Lösen von 12 Grm. Schiessbaumwolle in 600 CC. Aether und Zufügen von 350 CC. Weingeist (96 Proc. Tr.; spec. Gew. 0,8156) bereitet. Die Lösung bewahre man in einem nach Art der Gay-Lussac'schen Bürette construirten Glasgefäss im Dunkeln auf.

Zur Intensitätsbestimmung aller (spritlöslichen) Farbstoffe räth der Verfasser folgendermaassen zu verfahren:

Man nimmt von einer früheren Sendung des krystallisirten Pigmentes, z. B. eines gelblichen krystallisirten Fuchsins, eines Teiges oder einer Lösung derselben Nüance, von der die Erfahrung gelehrt hat, dass sie in jeder Hinsicht den Zwecken der Färberei diente, eine kleine Probe heraus, wägt genau 0,2 Grm. ab, und bringt sie in ein ca. 120 CC. haltendes, und mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbares Gefäss. Hierauf lässt man rasch aus einer Gay-Lussac'schen Bürette genau 100 CC. Normal-Collodium in dasselbe einfliessen und schüttelt tüchtig um.

Die Lösung darf nicht durch Wärme unterstützt werden. Die Flüssigkeit wird nun auf eine gereinigte klare Glasplatte gegossen und diese auf die Seite eines hölzernen Prismas gelegt, dessen Basis mit der Tischplatte einen Neigungswinkel von 60^{0} bildet. Die ablaufende Flüssigkeit lässt man am besten in auf beiden Seiten des Prismas angebrachte Rinnen und aus diesen in Gefässe laufen.

Nachdem die Haut vollkommen trocken ist, wird ein regelmässiger Theil derselben auf der Glasplatte reservirt, indem man das Uebrige mit einem feuchten Tuch leicht wegwischt, man hat dann eine Normalfläche von gelblichem Fuchsin zur Vergleichung mit andern Schichten fertig. Ebenso werden die Normaltafeln aus allen anderen, in Weingeist löslichen Anilin- und Phenyl-Farbstoffen dargestellt, nur Pikrinsäure und Dinitronaphtylsäure können mit der Collodiummethode nicht bestimmt werden, da dieselben beim Trocknen auskrystallisiren.

Die Normalplatten halten sich im Dunkeln und vor schädlichen Ausdünstungen geschützt lange Zeit unverändert, doch ist es rathsam, die Platte vor jeder Untersuchung neu zu bereiten.

Die Schichten unbrauchbar gewordener Tafeln entfernt man leicht mit einem in concentrirte Schwefelsäure getauchten Bürstchen.

Zur Prüfung eines Farbstoffes wägt man nun auch 0,2 Grm. ab, bringt diese Menge in ein ebenfalls 120 CC. haltendes gut verschliessbares Gefäss und lässt 50 CC. Normal-Collodium einfliessen. Bis die völlige Lösung erreicht ist, wird einigemal tüchtig umgeschüttelt.

Es ist nun klar, dass wenn der Farbstoff denselben Gehalt hat wie der normale, noch 50 CC. Normal-Collodium zugesetzt werden müssen, um eine der Normalplatte gleiche Schicht zu geben; im anderen Falle wird die Zahl von Cubikcentimetern, welche bis zur Erreichung der Normal-Intensität noch erfordert werden, plus 50 CC. (d. h. der Lösungsmenge) direct proportional sein der Intensität resp. dem Werth des Farbstoffes gegenüber dem der Normalplatte.

Man nimmt nach vollständiger Lösung des Farbstoffes aus dem Fläschchen, das man ganz nahe an die auf dem Holzprisma liegende Normalplatte bringt, möglichst rasch einen Tropfen Flüssigkeit heraus und lässt ihn auf die Tafel, nahe der Normalfläche, jedoch auf unbedeckten Grund fallen. Das Gefäss mit der Lösung schliesst man inzwischen zu und vergleicht dann die Schichten mit einander nach dem vollständigen Trocknen, was in 1—2 Minuten erfolgt. Ist die Normalfläche noch heller, so werden vorsichtig aber schnell einige weitere Cubikcentimeter Normal-Collodium zugefügt und auf's Neue getupft. Man fährt in dieser Weise fort zu operiren bis die Nüance beider Schichten gleich ist, sodann wird die Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter Normal-Collodium-Lösung abgelesen und die Bestimmung ist beendigt. Nach den Angaben des Verfassers lassen sich auf diese Weise bei einiger Uebung noch Differenzen von $^1/_2$ und $^1/_4$ Proc. erkennen.

Soll ein Teig auf seinen Gehalt geprüft werden, so wägt man ebenfalls die bekannte Normalmenge (0,2 Grm. für je 100 CC. Normal-Collodium-Lösung) ab und vergleicht ihn mit der Platte aus krystallisirtem Farbstoff, nur titrirt man statt von 50 CC. von 10 CC. aus.

Wässerige oder weingeistige Lösungen werden eingedampft und wie Teige bestimmt.

Zur Prüfung der fetten Oele. H. Ludwig*) hat in einer ausführlichen Abhandlung das über diesen Gegenstand bis jetzt Publicirte zusammengestellt. Da dieselbe nichts wesentlich Neues enthält, so kann ich mich damit begnügen, darauf hinzuweisen.

---

*) Archiv d. Pharm. [3. Reihe] 1, 1.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs im entkohlten Bessemermetall verfährt Aug. Bender*) folgendermassen.

Die Ermittelung des Gehalts an Sauerstoff geschieht durch Verbrennung desselben mittelst Wasserstoffes und Wägung des entstandenen Wassers. Man hat dabei hauptsächlich die Verwendung absolut reinen Wasserstoffgases zu beachten.

Der in einer 18 Liter haltenden, mit Sförmigem Trichter etc. versehenen Flasche entwickelte Wasserstoff wird durch concentrirte Schwefelsäure, kaustisches Kali, eine 25 Liter grosse, mit Chlorcalcium gefüllte Flasche, ein glühendes, mit Kupferspänen ausgelegtes Porzellanrohr zur Zerstörung von Arsenwasserstoff etc., schliesslich nochmals durch kaustisches Kali und dann erst in das eigentliche Verbrennungsrohr geleitet, welches, mit feuerfestem Thon garnirt, durch Cokes und Holzkohle erhitzt wird. In diesem befindet sich das Metall (5 Grm.) in feinster Feile auf einer Oberfläche von mehr als 60 Quadratcentimeter vertheilt, indem zwei 25 Centimeter lange Platin- oder Porzellanschiffchen stockwerkartig über einander gesetzt werden, doch so, dass der Wasserstoff auch zwischen ihnen durchströmen kann. Die Verbrennungsgase gehen durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr und schliesslich noch, um ihren Schwefelwasserstoff und etwa vorhandenen Phosphorwasserstoff abzugeben, durch eine Lösung von Silbernitrat.

Verf. theilt als Belege 2 Bestimmungen mit, welche er nach dem angegebenen Verfahren ausgeführt hatte. Das dazu verwendete Metall war auf folgende Weise erhalten worden. Nachdem die Charge im Converter bis zu dem Punkte, wo Spiegeleisen zugesetzt wird, behandelt worden war, wurde in eine durch die Gase eines oben geschlossenen Kupolofens bis zur Weissgluth erhitzte Form aus feuerfestem Thon gegossen. Die hierdurch bewirkte langsame Erkaltung mag zu dem grosskrystallinischen Gefüge des Stücks geführt haben, wie wohl schon der Sauerstoffgehalt an und für sich eine krystallinische Structur zu begünstigen scheint. Blasen fanden sich nur hier und da bis zu 1 Millimeter Durchmesser; unter der Walze erwies das Metall sich ganz faulbrüchig; unter dem Meissel zeigte es eine ungemeine Zähigkeit und Härte.

Versuch 1, ausgeführt mit Anwendung von Platinschiffchen. Angewandte Substanz = 5,0 Grm. Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres = 0,019 Grm. entsprechend 0,34 Proc. Sauerstoff. Die Gewichtszunahme

---

*) Dingl. polytechn. Journ. **205**, 531.

des Chlorcalciumrohres wurde durch den Gewichtsverlust des Metalles controlirt. Letzterer betrug 0,021 Grm. entsprechend 0,42 Proc. Sauerstoff. Von dieser Zahl ist jedoch der im Metall vorhandene Schwefel, welcher, als Schwefelwasserstoff fortgehend, das Metallgewicht ebenfalls verringert, in Abzug zu bringen.

Verf. gibt den Schwefelgehalt zu 0,085 Proc.*) an; es resultirt dann 0,42 — 0,085 = 0,335 Proc. Sauerstoff.

Versuch 2. Ausführung wie angegeben, nur wurden, um etwaige durch das Platin verursachte Fehler zu vermeiden, Porzellanschiffchen angewandt. Erhalten 0,37 Proc. Sauerstoff. (Die Originalzahlen sind bei Versuch 2 nicht mitgetheilt. H. F.)

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Knochenkohle, Graphit, Anthracit etc. wendet F. A. Cairns**) die Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure an und bedient sich dabei des von A. H. Elliot***) angegebenen Apparates. Die von Cairns mitgetheilten Resultate sind befriedigend und dienen zur Bestätigung der früher schon von Anderen (Rogers, Brunner, Ullgren †) über denselben Gegenstand gemachten Angaben. Verf. macht besonders darauf aufmerksam, dass die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Oxydation mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali sich in viel kürzerer Zeit ausführen lasse als die durch Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Zur Analyse des Bleiglanzes. In dieser Zeitschrift **9**, 514, ist über ein von F. H. Storer vorgeschlagenes Verfahren zum Probiren des Bleiglanzes berichtet, welches sich auf die Zersetzbarkeit des genannten Minerals durch Salzsäure bei Gegenwart von metallischem Zink gründet.

G. C. Wittstein ††) hat diese Methode durch Herrn Alb. B. Clark jun. prüfen lassen und ist zu ungünstigen Resultaten gelangt.

Bei Prüfung des schwammig ausgeschiedenen Bleies fand sich noch eine beträchtliche Menge unzersetzten Bleiglanzes vor. Selbstverständlich war der Bleiglanz sehr fein gepulvert und das Zink, wie vorgeschrieben, in bedeutendem Ueberschusse angewandt worden; der für 3 Grm. Bleiglanz benutzte Zinkblock wog 53 Grm. und nach der Operation noch 45,5 Grm.

*) Ein Beweis dafür, dass überhaupt Schwefel mit entweicht, fehlt in der Originalabhandlung ebenso wie die Angabe der Methode, nach welcher der Schwefelgehalt bestimmt wurde. (H. F.)

) Amer. Chem. **2, 140.

***) Journ. of the Chem. Society **7**, 182. — Diese Zeitschr. **9**, 410.

†) Siehe diese Zeitschr. **2**, 430.

††) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. **20**, 291.

Einmal hinterliess das schwammige Blei (von 39 Grm. Bleiglanz) beim Behandeln mit Salpetersäure 0,927 Grm. PbO, SO_3 entsprechend 0,730 Grm. PbS; ein zweites Mal 1,135 Grm. PbO, SO_3 entsprechend 0,900 Grm. PbS.

Beim ersten Versuche war also fast $^1/_4$, beim zweiten fast $^1/_3$ des in Arbeit genommenen Bleiglanzes dem vereinigten Angriffe der Salzsäure und des Zinkes entgangen.

Zur Erkennung und quantitativen Bestimmung von salpetriger Säure oder Salpetersäure in käuflicher Schwefelsäure hat E. Kopp*) das Diphenylamin als sehr geeignet befunden.

Das Reagens wird bereitet durch Uebergiessen einiger Krystalle von Diphenylamin mit reiner Schwefelsäure, Zusatz von etwas Wasser, wodurch die Temperatur etwas erhöht und das Diphenylamin gelöst wird und Vermischen mit einer grösseren Quantität reiner Schwefelsäure.

Die klare farblose Lösung erzeugt in gewöhnlicher Schwefelsäure von 60 oder 66° B. oder Kammersäure (52° B.), selbst wenn nur Spuren von salpetriger Säure zugegen sind, auf der Stelle eine sehr schöne blaue Färbung, die beständiger als unter anderen Umständen sich Stunden, ja Tage lang unverändert hält. — Die Reaction ist nach dem Verfasser wenigstens so empfindlich als die mit Eisenvitriol und leichter und angenehmer auszuführen.

Zu einer colorimetrischen quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure lässt sich die Reaction ebenfalls verwenden, indem man z. B. 1 CC. der zu untersuchenden Säure und 1 CC. einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure mit einem Ueberschuss des Reagens (0,1 Grm. Diphenylamin in 1 Liter reiner Schwefelsäure) mischt und hierauf die eine oder andere blaue Lösung mit so viel reiner Schwefelsäure versetzt bis die Farbenintensität beider gleich ist. — Wenn auch nicht absolut genau, ist dieses Verfahren doch für die Zwecke der Industrie in den meisten Fällen hinreichend und empfiehlt sich ausserdem durch seine leichte Ausführbarkeit.

Zur Prüfung der Phosphorsäure auf phosphorige Säure, Arsen und Salpetersäure gibt H. Hager**) eine Methode an, welche sich auf folgende Thatsachen gründet:

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **5**, 284.

) Pharm. Centralh. **11, 489.

1) Phosphorige Säure wird durch Wasserstoff in stat. nasc. zu Phosphorwasserstoff reducirt, welcher auf einem mit Silbernitratlösung benetzten Papier eine Bräunung hervorruft; Salpetersäure verhindert diese Reaction wesentlich.

2) Arsen zeigt unter gleichen Bedingungen — durch Bildung von Arsenwasserstoff — eine ähnliche Erscheinung, die jedoch von der Anwesenheit der Salpetersäure unabhängig ist.

3) Wird Salpetersäure der Reduction mit Zink mindestens eine halbe Stunde ausgesetzt, die Lösung von dem Zink abgegossen, alkalisch gemacht und mit einer alkalischen Kupferoxydlösung zusammengebracht, so wird letztere reducirt und zeigt die Ausscheidung von rothem Kupferoxydul die Gegenwart der Salpetersäure an.

Bei der Prüfung der Phosphorsäure verfährt man nun in folgender Weise:

In ein 7—8 Centimeter hohes Opodeldocgläschen bringt man 4—5 CC. der Phosphorsäure, verdünnt mit 3—4 CC. Wasser, wirft ein Stückchen reines Zink dazu, schliesst das Gläschen mit einem Kork, den man in seiner Höhenrichtung gespalten und in dessen Spalte man einen Streifen Pergamentpapier — mit Silbernitratlösung getränkt — eingeklemmt hat.

Das Pergamentpapier wird durch Silbernitratlösung unter keinen Umständen gebräunt, wodurch es den Vorzug vor Fliess- und Filtrirpapier verdient. Da eine starke Verunreinigung der Phosphorsäure mit Salpetersäure vorhanden sein kann, so wiederholt man denselben Versuch, setzt aber, um den nachtheiligen Einfluss der Salpetersäure auf die Phosphorreaction zu verhindern, vor Zusatz von Zink etwas Eisenoxydullösung zu der zu prüfenden Flüssigkeit. Je nach der Menge des entwickelten Phosphor- oder Arsenwasserstoffgases wird die Silberlösung früher oder später verändert; Phosphorwasserstoffgas erzeugt hierbei nur eine Bräunung, während das Papier durch Arsenwasserstoffgas dunkelschwarz, bei grösserer Menge mit einem metallisch glänzenden Lüster überzogen wird.

Hat sich nach zwei Stunden noch keine Veränderung der Silbernitratlösung gezeigt, so ist die Phosphorsäure frei von phosphoriger Säure und Arsen.

Zur Prüfung auf Salpetersäure giesst man etwa 2 CC. der klaren Flüssigkeit vom Zink ab in ein Reagensglas, bringt Aetzkalilösung bis zum Verschwinden der dadurch entstandenen Trübung und endlich al-

kalische Kupferoxydlösung zu. Bei Anwesenheit von nicht zu kleinen Mengen Salpetersäure tritt sofort, — bei Spuren derselben erst nach gelindem Erwärmen — eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul ein. Nach den Angaben Hager's ist dieses Reactionsverfahren auf Salpetersäure ein äusserst genaues und lassen sich damit sehr geringe Spuren derselben nachweisen.

Auch bei der Prüfung der Schwefelsäure lässt sich diese Methode anwenden, nur ist in diesem Fall die zu prüfende Säure mit dem 6fachen Volumen Wasser zu verdünnen.

Die Prüfung der Salzsäure auf Arsen lässt sich nach J. B. Oster*) leicht, schnell und eben so schön als mit der Bettendorf'schen Probe**) ausführen, wenn man statt Zinnchlorürs geglättetes echtes Stanniol in Streifchen in die zu prüfende Salzsäure gibt, alsdann etwas kocht und abkühlt. Jede Spur Arsen färbt die Flüssigkeit und das Stanniol. Bei Abwesenheit von Arsen bleibt, wenn Eisenchlorür nicht zugegen ist, das Stanniol metallisch blank und in jedem Falle die Flüssigkeit klar.

Ein einfaches Verfahren zur Entdeckung eines Wasser- und Alkoholgehaltes im Aether hat R. Böttger***) angegeben. Ueberschüttet man in einem Reagensglase circa 10 CC. reinen Schwefelkohlenstoff mit einem gleichen Volumen Aether, so erhält man beim schwachen Schütteln im Falle der Aether wasserfrei war, ein vollkommen klares ungetrübtes Gemisch; enthielt dagegen der Aether die allergeringste Menge Wasser, so erscheint die Flüssigkeit milchig trüb. Ueberschüttet man andererseits ein nur wenige Gramme wiegendes Stück Kalihydrat mit einigen Cubikcentimetern Aether und es erscheint dieser letztere nach Verlauf von ungefähr 24 Stunden schwach gelblich gefärbt und das Kalihydrat mit einem gelblichen Anfluge versehen, so wird dadurch die Gegenwart von Alkohol in dem fraglichen Aether angezeigt.

Ueber die Reactionen verschiedener Oele gegen Schwefelsäure hat G. P. Clarke †) Versuche angestellt, auf die ich hier nur hinweisen kann, weil der Verfasser kein analytisches Verfahren darauf begründet hat.

---

*) Pharm. Centralh. **13**, 233.
) Siehe diese Zeitschr. **9, 105.
***) Polytechn. Notizblatt **17**, 288.
†) Chem. News **23**, 145.

Eine Unterscheidung des gepressten Citronenöles von dem destillirten soll sich nach Schack*) durch das verschiedene Verhalten gegen Jod bewerkstelligen lassen.

Während nämlich das gewöhnliche, durch Pressen erhaltene Citronenöl mit Jod verpufft, soll das destillirte keine Reaction damit geben.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber Trennung der Verdauungsfermente. V. Paschutin**) hat die interessante Entdeckung gemacht, dass sich die in der Darmschleimhaut der Hunde enthaltenen Fermente, welche auf Rohrzucker und Stärkemehl wirken ebenso wie die 3 im Pancreas enthaltenen Fermente, durch Filtration durch Thonzellen von einander trennen lassen. Mit dem wässrigen Auszug der Pankreasdrüse ist die Filtration schwer zu bewerkstelligen, dagegen gelingt diese Trennung viel besser bei Anwendung von Auszügen, welche mit concentrirten Salzlösungen gewonnen sind. Es hat sich dabei ergeben, dass verschiedene Salze die einzelnen Fermente in verschiedener Menge extrahiren, einige Salze extrahiren sogar nur ein Ferment, und zwar viel reichlicher als Wasser und die anderen Fermente gar nicht oder nur sehr wenig. So wird z. B. das Ferment, welches auf Albumin wirkt, nahezu rein extrahirt durch Seignettesalz, unterschwefligsaures Natron, salpetersaures Ammon etc.; das auf Amylum wirkende Ferment ebenso durch arsensaures Kali etc., das auf Fett wirkende durch antimonsaures Kali, doppeltkohlensaures Natron etc. Verf. glaubt, dass die Anwendung conc. Salzlösungen die Trennung der Fermente der Darmschleimhaut gleichfalls erleichtern wird.

Zur Chemie der Milch. Nach Untersuchungen von Dr. Schwalbe***) verhindert ein Zusatz von 1 Tropfen Senföl zu etwa 20 Grm. Milch die Gerinnung derselben vollständig, so dass die Mischung Wochen lang in halbgefüllten Flaschen selbst während des Sommers stehen kann, ohne

*) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. **21**, 435.

**) Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1872, p. 97.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 6, p. 286.

Gerinnung zu zeigen. Nach etwa 5—7 Wochen war das Casein in Albumin umgewandelt (Coagulation beim Kochen; das Coagulum war sehr schwer löslich in conc. Salzsäure, Fällung durch Aether; durch sehr verdünnte Essigsäure keine Gerinnung); die Flüssigkeit reagirte stark sauer. Allem Anschein nach scheint diese Umwandlung in einer Oxydation des Caseïns zu bestehen. Mit Senföl versetzte Milch wurde in eine Thonzelle gebracht und diese in eine Lösung von Kaliumpermanganat gestellt. Nach einigen Tagen war reichlich Albumin entstanden. — Lässt man Senfölmilch durch eine Thonzelle filtriren unter Ersetzung des Filtrats durch eine Lösung der Milchsalze, so zeigt sich im Filtrat zumeist nur Milchalbumin, später Albumin mit Caseïn, zuletzt nur Caseïn. Milchzucker lässt sich bis zum Ende der Filtration, die für 200 Grm. Milch 6—8 Wochen dauerte, im Filtrat und im Thonzelleninhalte nachweisen. Die Milchkügelchen bleiben dabei als eine sehr feste Butter in der Thonzelle zurück.

Erkennung der Gallenfarbstoffe mit dem Spectroskop. Setzt man nach Untersuchungen von B. J. Stokvis*) zu ikterischem Urin eine kleine Menge Chlorzinklösung und darauf Ammon im Ueberschuss, so wird die Flüssigkeit beim Filtriren oder Schütteln mit Luft bräunlich grün. In nicht zu dünnen Schichten zeigt sie nun drei eigenthümliche Absorptionsstreifen, nebst einem Verschwinden des Spectrums, anfangend im Blau, zwischen den Linien b und F. Von den drei Streifen befindet sich der erste, ziemlich dunkel und scharf begrenzt, im Roth zwischen C und D, anfangend bei C und eine Strecke vor D endigend. Der zweite im Uebergange vom Orange ins Gelbe, zwischen D und E, nahe an D anfangend, schmäler und deutlicher als der erste. Diese zwei treten nur auf bei ikterischem Urin, während der dritte, schmale und nicht scharf begrenzte, im Grün, mitten zwischen D und E, etwas nach der Seite von E gelegene Streifen sich auch in nicht mit Chlorzink versetztem Urin zeigen kann. Diese spectroskopische Reaction gibt ein Mittel zur Erkennung der Gallenfarbstoffe im Harn. Sind nur geringe Mengen vorhanden, so fällt man 2—300 CC. Urin mit Bleizuckerlösung und zersetzt den entstandenen Niederschlag mit oxalsäurehaltigem Alkohol. Die resultirende, bräunlichgelbe Flüssigkeit zeigt, mit Chlorzink und Ammon versetzt, nach einiger Zeit die eben beschriebenen Streifen.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 5, p. 583.

Stokvis versuchte auch die Substanz, der diese Absorptionsstreifen eigen sind, aus Bilirubin und Biliverdin zu bereiten. Aus beiden bildet sie sich durch Ammon und Chlorzink; aus Bilirubin auch auf verschiedene andere Weisen z. B. in alkoholischer Lösung mit übermangansaurem Kali oder Bleisuperoxyd; durch Kochen oder längeres Stehenlassen einer alkalischen Bilirubinlösung an der Luft, oder besser noch, durch vorsichtiges Neutralisiren solcher Lösungen mit Salzsäure und häufiges Schütteln mit Luft. Das einfachste Verfahren ist, eine geringe Menge Bilirubin in Alkohol, nach Zufügung einiger Tropfen Jodtinctur zu kochen und darauf mit Luft tüchtig zu schütteln. Die fragliche Substanz ist mithin keine Zinkverbindung der Gallenfarbstoffe, sondern ein Oxydationsprodukt, welches ausser aus Bilirubin und Biliverdin auch aus Bilifuscin und Biliprasin erhalten werden kann. Der Verfasser hat dieser, jedoch noch nicht rein dargestellten Substanz den Namen Choloverdin gegeben. — Bildungsweise und Eigenschaften des Choloverdins lassen vermuthen, dass diese Substanz in enger Beziehung steht zu den Gmelin'schen Oxydationsproducten. Denn wenn man die dunkelbraune, alkoholische, Chlorzink enthaltende Bilirubinlösung mit viel Salzsäure versetzt. so erhält man einen bräunlich grünen Niederschlag und ein prächtiges röthlich violettes Filtrat, das an Chloroform einen rothen Farbstoff abgibt. Die rothe Chloroformlösung wird nach dem Behandeln mit Salzsäure bläulich violett und zeigt die von Jaffé beschriebenen Absorptionsstreifen α und β der Gmelin'schen Oxydationsproducte auf unverkennbare Weise. Ebenso kann man umgekehrt aus den Gmelin'schen Producten die rothe Chloroformlösung und den bräunlich grünen Farbstoff herstellen. Setzt man nämlich zu einer Lösung von reinem Bilirubin in Chloroform so viel Salpetersäure, dass die ganze Flüssigkeit deutlich blau geworden ist und fügt viel Wasser zu, so erhält man eine rothe Chloroformlösung und ein dunkelbraunes Präcipitat, das sich mit rother Farbe in Alkohol löst. Die rothe Chloroformlösung verhält sich vollkommen wie die eben besprochene Chloroformlösung; die alkalische Lösung zeigt Jaffé's Streifen α, β und γ und färbt sich grün, wenn man sie mit Natron alkalisch macht. Kocht man sie zuvor mit einigen Tropfen ClH, so wird sie schön blau, nach Zufügung von Natron hellgrün und zeigt in diesem Zustande die Choloverdinstreifen.

Die neutralen Lösungen des Choloverdins fluoresciren in Roth, ebenso die ammoniakalischen. In Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol ist es löslich; in letztere drei geht es aus alkalischer Lösung nicht über.

Eine alkalische Choloverdinlösung enthält auch einen durch Schwefel-

ammonium oder Zucker reducirbaren Stoff und zeigt dann einen Absorptionsstreifen zwischen D und E und dem Grade der Concentration gemäss, bis zu b reichend oder vor E aufhörend. Diese reducirbare Substanz findet sich in einer grossen Zahl von Flüssigkeiten, welche Gallenfarbstoffe oder deren Umsetzungsproducte enthalten, z. B. in unreinen Bilifuscin- und Biliprasin-Lösungen, sowie sie erhalten werden bei der Bereitung des Bilirubins aus Gallensteinen, in alkalischen oder sauren Lösungen von Bilihumin, schliesslich in allen Flüssigkeiten, welche Gmelinsche Oxydationsproducte enthalten. Selbst wenn die Oxydation so weit fortgeschritten ist, dass kein einziges Reagens die Anwesenheit von Gallenfarbstoffen anzuzeigen im Stande ist, z. B. in einer alkalischen Bilirubinlösung, die mit soviel Salpetersäure versetzt ist, dass die gelbe Farbe nur der Salpetersäure zuzuschreiben ist, ist dennoch die reducirbare Substanz enthalten. Das geeignetste Material zur Darstellung dieser Substanz sollen die Gallensteine sein. Man kocht sie mit Wasser aus, dampft ein und behandelt zuerst mit Bleizucker, darauf mit Bleiessig und filtrirt von den Niederschlägen ab. Dem Filtrate wird Ammon zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird in Alkohol vertheilt und durch H_2S zersetzt. Schliesslich wird vom Schwefelblei abfiltrirt und wahrscheinlich hat man dann eine reine alkoholische Lösung der reducirbaren Substanz. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, sehr beständig in saurer, wenig oder gar nicht in alkalischer Lösung. Nach der Reduction ist die Lösung roth gefärbt, doch wird dabei kein Bilirubin gebildet.

Ueber das Vorkommen von Gallensäuren im normalen Urin. Nachdem schon Naunyn gezeigt, dass Gallensäuren ein physiologischer Bestandtheil des Menschen- und Thierharns sind, stellte Prof. Vogel*) mit einer bequemeren Methode grosse Versuchsreihen an physiologischem Menschenharn an, durch welche sich ergab, dass Spuren von Gallensäuren in jedem Harn vorkommen.

Die von Dragendorff zuerst zum gerichtlichen chemischen Nachweise der Alkaloide benutzte, dann auf die Gallensäuren angewendete Methode besteht darin, dass man 4—5 Unzen Harn mit einigen Tropfen Salzsäure ansäuert und mit 1 Unze Chloroform mindestens eine Stunde lang ausschüttelt. Der Harn wird vom Chloroform durch Abgiessen leicht

*) Tageblatt der 45. Versammlung deutsch. Naturf. u. Aerzte in Leipzig, Nro. 5, p. 75.

getrennt. Das durch Fällung der Extractiv- und Farbstoffe braun getrübte Chloroform wird nun mit 6—8 CC. absoluten Alkohols übergossen, wobei der Alkohol die trüben Flocken aufnimmt, während das Chloroform wieder vollkommen klar wird. Dieses Gemisch wird nun filtrirt. Auf dem Filtrum entsteht alsbald eine dicke Gallerte, welche das Chloroform einschliesst und nichts mehr abfliessen lässt. Sobald man aber mit einem Glasstäbchen diese Gallerte leise umrührt und vom Papiere etwas ablöst, so filtriren Chloroform und Alkohol rasch durch. Hierauf wird das Chloroform vom Alkohol durch Pipetten getrennt und auf Uhrgläschen verdampft. Bestreut man nun den geringen, leicht bitter schmeckenden Rückstand mit Spuren von Zuckerpulver und betupft ihn mit concentrirter Schwefelsäure, so bekommt man nach einiger Zeit am Rande, wo die Schwefelsäure ganz abgeflossen ist, eine deutlich violette Färbung. zuerst um die Zuckerkörnchen herum, welches Farbenspiel nach 15 bis 30 Min. in einfaches Braun übergeht (Pettenkofer's Reaction). Diese brillante Reaction hat bekanntlich grosse Mängel. Concentrirte Eiweisslösungen, Muskelfaser, Linsensubstanz, verschiedene Oele und Harze, namentlich auch Phenol, geben dieselben Farbenveränderungen, und es kann deshalb diese Reaction nur mit grosser Vorsicht zum wirklichen Nachweise von Gallensäuren benutzt werden. Es bleibt hier eben nur übrig zur Isolirung des dieser Probe zu unterwerfenden Objectes ein möglichst complicirtes Verfahren zu benutzen, bei welchem jene Stoffe, die in der Reaction mit Gallensäuren übereinstimmen, ausgeschlossen werden. Der Weg der Abscheidung wird dann gewissermaassen selbst zu einer zweiten Reaction.

Verf. machte diese einfachen Chloroform-Ausschüttelungen mit dem Harne von 8 verschiedenen gesunden Individuen und bekam in allen Fällen eine deutliche Reaction. Vogel achtete auf die Zeit, welche seit der letzten Speisezufuhr verflossen war und konnte keinen Unterschied im Morgen- und Nachmittagsharn entdecken. Die von Naunyn für den Hundeharn festgestellte Thatsache, dass sich nach längerem Fasten der Gallenfarbstoff in demselben viel deutlicher zeige, als während der Verdauung, kann demnach auf Gallensäuren nicht übertragen werden. In gleicher Weise behandelte Verf. den Harn von Phthisikern, Pneumonischen, Anämischen, Herz-, Gehirn- und Hautkranken, überall gelang die Reaction. Kurz, es wurde bis jetzt noch kein Harn gefunden, bei dem sie nicht zu Stande gekommen wäre. Bei chronischen Hautkrankheiten, welche mit Theereinreibungen behandelt wurden, wobei der Harn bekanntlich eine auffallend dunkle Farbe annimmt, ohne deutliche Gallenfarbstoff-

reaction zu zeigen, fand Vogel die Reaction besonders deutlich. Nach Aussetzen des Mittels wurde sie verhältnissmässig wieder schwächer. Bei 5 Icterischen, 3 catarrhalischem Icterus, 1 Leberkrebs und ein Lebercirrhose war die Reaction natürlich am schönsten. Dass Spuren von Gallensäuren fortwährend im Kreislaufe vorkommen und also auch in den Harn gelangen können, ist selbstverständlich. Man vergleiche nur die approximative Menge der in 24 Stunden aus der Leber abfliessenden Galle, mindestens 300—400 Grm., mit dem Gewichte der Faeces, in 24 Stunden ca. 180 Grm., wovon wieder die grösste Masse auf die Speisereste kommt, so wird man zugestehen müssen, dass die in das Duodenum ergossene Galle im Darme wieder resorbirt wird. Sie gelangt durch die Pfortader zunächst in die Leber, in welcher sie sofort wieder ausgeschieden wird. Wir haben also für die Galle gewissermaassen einen kleinen Kreislauf. Derselbe ist aber kein vollkommen abgeschlossener, indem von Hyrtl durch Injectionen mehrfache Anastomosen der Zweige der Pfortader mit der unteren Hohlvene nachgewiesen worden sind. Es strömen also fortwährend Spuren von Gallensäuren durch die Nieren und werden dort ausgeschieden.

Die Frage, ob wirklich Gallensäuren die Ursache der Reaction seien, wurde auf Vogel's Veranlassung von Dragendorff bearbeitet. Er nahm von 10 gesunden Menschen im Alter von 8—55 Jahren je 1000 CC. Harn, dampfte auf dem Wasserbade ein, zog den Rückstand mit absolutem Alkohol mehrmals aus und löste dieses alkoholische Extract wieder in Wasser auf. Es wurde nun diese Lösung mit Bleiacetat gefällt und wieder in Alkohol gelöst und mit Natriumcarbonat zerlegt. In der alkoholischen Lösung befand sich das glykocholsaure Natron, aus welchem, nach Verdunsten des Alkohols, durch Ansäuern und Schütteln mit Chloroform die Gallensäure isolirt und durch die Pettenkofer'sche Probe nachgewiesen wurde. Nicht zufrieden mit diesen 10 Versuchen, gelang es Dragendorff durch Verarbeitung von 100 Liter Harn die Gallensäure rein darzustellen. Ein Theil des gallensauren Natrons schied sich sogar in mikroskopischen Krystallen aus und die Elementar-Analyse stimmte vollkommen. Er taxirt die Menge auf 0,7 — 0,8 Grm. Gallensäure in 100 Liter Harn. —

So viel steht also fest, Spuren von Gallensäuren kommen in jedem Harne vor und die Pettenkofer'sche Reaction gelingt bei passender Vorbehandlung mit jedem Harne.

Ueber die Nachweisung von Jodkalium im Urin. C. Giannetti*) hat die verschiedenen Methoden zum Nachweis des Jodkaliums im Urin einer vergleichenden Prüfung unterworfen und ist zu dem Resultat gelangt, dass sich mit Hülfe von Bromwasser und Schwefelkohlenstoff noch 0,025 Milligrm. Jodkalium in 5 CC. Urin mit Sicherheit nachweisen lassen.

Ueber die Bestimmung des Harnstoffs und der Chlor-Alkalien in jodkaliumhaltigem Harne. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Jodkalium in den Urin übergeht, ist die Beantwortung der Frage: «Ist die Liebigsche Harnstoff-Bestimmung auch bei jodkaliumhaltigem Urin anwendbar?» von nicht geringer Bedeutung. E. Salkowski**) hat darüber ausführliche Untersuchungen angestellt, deren Resultate wir im Folgenden mittheilen.

Versetzt man eine Harnstoff-Lösung mit Jodkalium, selbst in geringer Quantität, z. B. 10 CC. einer 2 procentigen Harnstoff-Lösung mit 1—2 CC. einer 2 procentigen Jodkaliumlösung, und versucht nun den Harnstoff darin durch Titriren zu bestimmen, so bildet sich beim Einfliessen der Quecksilberlösung zuerst ein rother Niederschlag von Quecksilberjodid, der beim weiteren Zufliessen der Quecksilber-Lösung seine Farbe rasch nach Weiss hin ändert und nach Verbrauch einiger Cubikcentimeter derselben rein weiss erscheint, d. h. nur noch aus salpetersaurem Quecksilberoxyd-Harnstoff besteht. Der Zeitpunkt, in dem dies geschieht, hängt natürlich vom Jodkaliumgehalt ab und es scheint hier eine directe Proportionalität zu bestehen. Trägt man in diesem Zeitpunkt einen Tropfen des Gemisches in eine Lösung von kohlensaurem Natron ein, so sieht man eine gelbe Färbung auftreten, welche von der «Endreaction» nicht mit Sicherheit zu unterscheiden ist, so dass dadurch die Titrirung überhaupt unausführbar wird, eben weil die Endreaction erreicht zu sein scheint in einem Zeitpunkt, wo noch lange nicht aller Harnstoff ausgefällt ist. Im weitern Verlauf der Titrirung wird die beim Eintragen eines Tropfens in kohlensaures Natron auftretende Färbung allerdings wieder mehr weiss, immerhin bleibt die Ausführung unsicher. Die Erklärung für diese Erscheinungen ist einfach. Setzt man zu einer Harnstoff-Lösung von der angegebenen Concentration eine zur vollständigen Fällung ungenügende Menge von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so löst sich bekanntlich ein

*) Aus Gazz. Chim. Ital. Bd. 2, p. 253, durch Chem. Centralbl. 1872, p. 667.
**) Arch. d. Physiologie Bd. 6, p. 214.

beträchtlicher Theil der salpetersauren Quecksilberoxyd-Harnstoff-Verbindung in der unter diesen Verhältnissen frei werdenden Salpetersäure auf und das Filtrat gibt bei Neutralisation mit kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag, der Harnstoff und Quecksilber enthält. Dieses Filtrat vermag nun mit Leichtigkeit frisch gefälltes Quecksilberjodid zu lösen und diese Lösung gibt, in kohlensaures Natron eingetragen, einen durch Beimischung von Oxyd gelb gefärbten Niederschlag (Jod ist in demselben nicht nachzuweisen). Das sind nun auch die Verhältnisse unseres Falles; das anfangs entstehende Quecksilberjodid löst sich in der durch die freie Säure vermittelten Lösung von salpetersaurem Harnstoff-Quecksilberoxyd auf, und diese Lösung gibt mit kohlensaurem Natron einen durch Beimischung von Oxyd gelb gefärbten Niederschlag und die gelbe Färbung ist am stärksten, je weniger man bei der Titrirung den Punkt überschritten hat, wo das Quecksilberjodid sich eben vollständig gelöst hat, wo eben der rothe Niederschlag einem weissen Platz gemacht, weil sich dann um so weniger von der Harnstoff-Quecksilber-Verbindung neben dem Oxyd ausscheidet.

Ganz anders werden nun aber die Erscheinungen, wenn man einen neuen Factor in das Gemisch einführt, nämlich das im Harn ja stets oder fast stets vorhandene Chlornatrium. Nimmt man wieder 10 CC. 2procentiger Harnstoff-Lösung und 1 oder auch 2 CC. 2procentiger Jodkalium-Lösung, lässt die Quecksilber-Lösung einfliessen, bis der anfangs entstandene rothe Niederschlag einem weissen Platz gemacht hat und trägt in diesem Zeitpunkt einen Tropfen des Gemisches in die Lösung von kohlensaurem Natron ein, so sieht man, wie gesagt, eine gelbe Färbung auftreten. Setzt man jetzt zu dem Gemisch einige Tropfen concentrirte Kochsalz-Lösung, rührt gut um, und trägt wieder einen Tropfen in das kohlensaure Natron ein, so ist der jetzt entstehende Niederschlag nicht mehr gelb, sondern rein weiss und bleibt es auch beim weiteren Zusatz der Quecksilber-Lösung, bis die wirkliche Endreaction erreicht ist. Ganz dasselbe geschieht bei Zusatz einiger Tropfen Sublimat-Lösung statt des Kochsalzes und selbstverständlich ist der Erfolg auch derselbe, wenn man der Harnstoff-Lösung von vornherein Kochsalz zusetzt. — Eine Erklärung im strengsten Wortsinn hierfür zu geben, erklärt sich Verf. ausser Stande; er macht jedoch auf einen leicht anzustellenden Versuch aufmerksam, welcher mit der beschriebenen Erscheinung in Einklang steht. — Schon oben wurde bemerkt, dass die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man eine Harnstoff-Lösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden

Menge von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt und filtrirt — dass diese Flüssigkeit Quecksilberjodid auflöst und dass ein Tropfen derselben mit kohlensaurem Natron eine gelbe Färbung gibt. Setzt man zu derselben vor oder nach der Auflösung des Jodquecksilbers Kochsalz oder Sublimat-Lösung, oder verwendet man zu dem Versuch eine kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung, so tritt dieser Erfolg nicht mehr ein, man erhält vielmehr stets einen weissen Niederschlag. Ebenso gibt eine Harnstoff-Lösung, vermischt mit einer Lösung von Jodquecksilber in Sublimat (in mässiger Menge), mit kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag.

Trotz der anfänglichen Bildung von Quecksilberjodid lässt sich also eine jodkalium- und kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung mit Sicherheit titriren. Eine andere Frage ist nun aber, ob auch die Endreaction im richtigen Zeitpunkt eintritt, ob sie durch den Jodkaliumzusatz weder hinein- noch hinausgeschoben wird. Dass das letztere nicht der Fall ist, zeigt ein einfacher Versuch. Titrirt man eine kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung bis zu Ende und setzt jetzt Jodkalium hinzu, so findet man die Endreaction noch ebenso deutlich, ja vielleicht etwas stärker. Was den ersten Punkt betrifft, so führt Verf. einige Zahlen an, welche beliebig aus einer grossen Anzahl von Versuchsreihen herausgegriffen sind.

I. Kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung, (c. 2 Grm. Harnstoff. 100 Wasser. 5 CC. concentr. Kochsalz-Lösung. 1,592 Grm. Kochsalz.)

1) 15 CC. der Lösung erfordern 27,9 CC. Quecksilber-Lösung.
2) 15 CC. und 2 CC. Jodkalium. Schwache Reaction schon bei 27,2. Deutliche Reaction bei 27,8.
3) 10 CC. derselben Harnstoff-Lösung erforderten 18,65.
4) 10 CC. und 2 CC. Jodkalium schwache Reaction bei 18,05, starke bei 18,3.
5) 10 « « 2 « « « « « 18,2, « « 18,4.
6) 10 « « 3 « « « « « 17,8, « « 18,1.

II. Harnstoff-Lösung von c. 1,3 Proc. Starker nicht bestimmter Kochsalzzusatz.

1) 10 CC. der Lösung erfordern 12,5 CC. Quecksilber-Lösung.
2) 10 CC. u. 1 CC. Jodkalium 12,4 CC. Quecksilber-Lösung (starke Reaction).
3) 10 CC. u. 2 CC. Jodkalium 12,0 CC. Quecksilber-Lösung (starke Reaction).

III. Harnstoff-Lösung von c. 2 Proc. Kochsalz-Lösung von c. 2 Proc. Wechselnder Jodkaliumzusatz.

1) 10 CC. Harnstoff, 2 CC. Kochsalz erfordern 20,2 CC.
2) 10 « « 2 « « 1 CC. Jodkalium, 19,7 CC.
3) 10 « « 2 « « 2 « « 19,9 «

IV. Harnstoff-Lösung von c. 2 Proc., Kochsalzlösung von c. 2 Proc.

1) 10 CC. Harnstoff, 2 CC. Kochsalz erfordern 18,92 CC.
2) 10 « « 2 « « 2 CC. Jodkalium, 18,7 CC.
3) 10 « « 2 « « 3 « « 18,65 «

Die Zahlen, die man für den Harnstoffgehalt nach Zusatz von Jodkalium erhält, stimmen im Allgemeinen mit den vor dem Jodkaliumzusatz erhaltenen überein, ganz allgemein zeigt sich aber, dass die Endreaction um einige Zehntel, ja bis 1 CC. der Quecksilberlösung zu früh eintritt, ausserdem ist die Erkennung der Endreaction auch entschieden etwas schwieriger.

Was die Ausführbarkeit der Titrirung bei grösserem Jodkaliumgehalt betrifft, so scheint sie bei einem wesentlich höheren Gehalt als 3 Jodkalium auf 10 Harnstoff nicht mehr möglich zu sein, da sich dann das Quecksilberjodid nicht mehr vollständig löst.

Ueber die Grösse des nothwendigen Kochsalzzusatzes hat Verf. keine besondern Versuche gemacht. Ist der Kochsalzgehalt ebenso gross wie der Jodkaliumgehalt, so findet die Titrirung keine Schwierigkeit, er scheint jedoch nach einigen hierüber gemachten Beobachtungen ohne Schaden bis auf die Hälfte, ja vielleicht noch tiefer sinken zu können.

Ganz ähnlich wie die kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung verhält sich nun auch die Harnbaryt-Mischung, die Verf. in diesem Falle ohne Ansäuern angewendet hat. Auch hier entstand anfangs ein quecksilberjodidhaltiger Niederschlag, der mehr und mehr weiss wurde. Das Quecksilberjodid hat jedoch beim Harn constant keine rothe, sondern eine citronengelbe Farbe. Abfiltrirt und getrocknet gibt der Niederschlag beim Erhitzen in einer Glasröhre ein gelbes krystallinisches Sublimat, das beim Kratzen mit der Nadel roth wurde; auch von selbst beim Aufbewahren erleidet der trockene Niederschlag stellenweise diese Umänderung. Die zweite Abweichung in dem Verhalten des Urins gegen die kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung liegt darin, dass der schützende Einfluss des Kochsalzes, wenn man so sagen darf, sich nicht ganz in demselben Maasse geltend macht. — Was den Eintritt der Endreaction betrifft, so erfolgt er auch hier constant oder fast constant etwas zu früh. — Im Ganzen wird also die Titrirung bei Gegenwart von Jodkalium etwas schwieriger und man wird sich auf Fehler von $^1/_{10}$ Proc. wegen des zu frühen Eintritts der Endreaction gefasst machen müssen. Als falsch kann man die dabei erhaltenen Resultate jedenfalls nicht bezeichnen, für genaue Bestimmungen wird es sich jedoch jedenfalls empfehlen, den Harn vorher in der von

Hoppe und Neubauer angegebenen Weise mit Silberlösung zu fällen. Das Jodkalium setzt sich mit dem chromsauren Silber ebenso gut um, wie das Chlornatrium, und die Methode gibt, wenn man schnell operirt, durchaus gute Resultate.

Ebenso wird natürlich auch die Chlorbestimmung in einem solchen Urin etwas fehlerhaft. Man vermeidet diesen Fehler am einfachsten wohl in der Art, dass man 10 CC. des Urins wie gewöhnlich mit Salpeter eindampft und verbrennt, in Wasser löst, mit Schwefelsäure ansäuert, das Jod durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Sollte die beim Schmelzen gebildete salpetrige Säure nicht hinreichen, um alles Jod in Freiheit zu setzen, so setzt man noch etwas rothe Salpetersäure oder salpetrigsaures Kali hinzu. Die wässerige Lösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, eingedampft und endlich mit Silberlösung titrirt. Die Methode ist leicht mit etwas Verlust verbunden und die Resultate fallen daher etwas zu niedrig aus, sind jedoch wohl noch brauchbar.

10 CC. z. B. erforderten 7,55 CC. und 7,65 CC. Silberlösung.
10 « und 2 CC. Jodkalium 7,45 CC.
10 « « 3 « « 7,15 «

Unter Umständen d. h. wo es nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt, der Gehalt an Chloralkalien etwa der normale ist und der an Jodkalium nur gering (was sich aus der Grösse des eingeführten Jodkaliums ergiebt), könnte man für praktische Zwecke vielleicht den Jodkaliumgehalt mit Rücksicht auf das hohe Aequivalent des Jods gegenüber dem des Chlors (127 und 35,5) vernachlässigen.

Ueber die Bestimmung des Kalis im Urin mit Weinsäure. E. Salkowski*) versuchte die Kali-Bestimmung im Urin nach folgender Methode auszuführen, die jedoch keine befriedigenden Resultate lieferte. Es wurden stets 200 CC. Harn bis auf ca. 15 CC. im Wasserbad eingedampft, zur Abscheidung der Urate erkalten gelassen, wenn nöthig etwas verdünnt, und filtrirt, sodass die Gesammtmenge des Filtrats nie mehr wie 40 CC. betrug. Wenn man richtig zu Werke geht, sind die letzten Tropfen des Filtrats farblos und man hat die Kalisalze vollständig im Filtrat. Dann wurden 5 CC. völlig concentrirte Weinsäurelösung hinzugesetzt und 24 Stunden im Kalten stehen gelassen, die über den Krystallen stehende Flüssigkeit klar abgegossen (wenn sich Krystalle an der Oberfläche der Flüssigkeit befinden, so lassen sie sich leicht mit einem Glasstab unter-

*) Arch. d. Physiologie Bd. 6, p. 209.

tauchen und zu Boden senken), die Krystalle im Becherglas einmal mit schwachem Alkohol abgespült, dann mit ca. 80 procentigem Weingeist auf ein Filter von glattem Papier gebracht und 2 bis 3 Mal mit Alkohol gewaschen. Das Filter wird dann mit den Krystallen bei gelinder Wärme getrocknet. Die Krystalle lassen sich ohne wägbaren Verlust und ohne dass man nöthig hat, Papierfasern mitzunehmen, auf ein Uhrglas bringen und wägen. Man erspart so das Trocknen und Wiedertrocknen des Filters. Ebenso ist es durchaus unnöthig, die Weinsteinkrystalle längere Zeit bei 100° zu trocknen. Sobald sie äusserlich völlig trocken erscheinen (was sogar durch längeres Liegenlassen in trockener Luft zu erreichen ist) verlieren sie, selbst nach dem Zerreiben, durch längeres Trocknen bei 100—110° nicht mehr wie etwa $^1/_2$ Milligrm. auf 1 Grm., eine Quantität, die bei dieser Bestimmung ja nicht in Betracht kommt. Bei der vergleichenden Bestimmung des Kalis nach dieser Methode und mit Platinchlorid, zeigte es sich nun zunächst, dass der Kaligehalt stets zu hoch ausfiel, sobald das erhaltene Salz als reines zweifach weinsaures Kali mit 25,04 % $K_2\Theta$ berechnet wurde. So ergaben die Bestimmungen in drei Urinen den Gehalt an Kali in Procenten:

Urin I.

1) Bestimmung mit Platinchlorid:

a) 0,171 Proc.
b) 0,174 « } Mittel 0,1725.

2) Bestimmung mit Weinsäure:

a) 0,191 Proc.
b) 0,194 «
c) 0,198 « } Mittel 0,194.

Urin II.

1) Bestimmung mit Platinchlorid:

a) 0,1956 Proc.
b) 0,2006 « } Mittel 0,1981.

2) Bestimmung mit Weinsäure:

a) 0,215 Proc.
b) 0,218 «
c) 0,219 « } Mittel 0,217.

Urin III.

1) Bestimmung mit Platinchlorid:

a) 0,243 Proc.
b) 0,246 « } Mittel 0,2445.

2) Bestimmung mit Weinsäure:

a) 0,259 Proc.	Mittel 0,252.
b) 0,246 «	
c) 0,251 «	

A priori hätte man weniger erwarten müssen, da ja das saure weinsaure Kali weit löslicher ist, wie das Kaliumplatinchlorid, es war also klar, dass der aus dem Urin ausgefällte Weinstein noch Verunreinigungen enthielt. Als solche ergaben sich saures weinsaures Ammoniak, Spuren von Natron und von Phosphorsäure (letztere jedoch nicht constant). Damit war es klar, dass die Methode ziemlich unbrauchbar sei, denn die Menge des weinsauren Ammons musste wechseln nach dem Gehalt des Harns an Ammonsalzen und wohl auch nach der wechselnden Menge von Ammonsalzen, die sich beim Abdampfen bildete. Es zeigte sich nun in der That, dass der Weinsteinniederschlag aus demselben Urin nicht immer ganz genau gleich viel Kali enthielt, auch bei möglichst genauem Einhalten desselben Verfahrens. Die Schwankungen betrugen bis 2 pCt., während der Fehler der Methode der Kalibestimmung im Weinstein (von Kemmerich) bei recht sorgfältigem Arbeiten nicht mehr wie $^1/_{10}$ pCt. ist, wovon sich Verf. durch doppelte Bestimmungen an ein und demselben Niederschlag überzeugte.

Bestimmt man nun die Quantität des in dem Niederschlag wirklich enthaltenen Kalis und legt dieses der Rechnung zu Grunde, so erhält man in der That bei der Fällung mit Weinsäure constant etwas geringere Werthe, wie bei der Fällung mit Platinchlorid.

Urin I.

1) Bestimmung mit Platinchlorid **0,1725** pCt.

2) Bestimmung mit Weinsäure.

Menge des Niederschlages 0,7905. Gehalt an Kali 20,8 pCt. Danach gefunden Kali **0,164** pCt.

Urin II.

1) Bestimmung mit Platinchlorid 0,1981 pCt.

2) Bestimmung mit Weinsäure.

Menge des Niederschlages in 100 CC.	Gehalt an K_2O in pCt.	Gehalt des Urins an K_2O danach	
a) 0,8678	20,7 pCt.	0,178 pCt.	0,184 pCt.
b) 0,873	22,16 «	0,193 «	
c) 0,879	20,57 «	0,181 «	

Urin III.

1) Bestimmung mit Platinchlorid 0,2445 pCt.

2) Bestimmung mit Weinsäure.

Menge des Niederschlages in 100 CC.	Darin Kali in pCt.		Also Kali gefunden	
a) 0,9855	22,23	=	0,219	
b) 1,0375	20,8	=	0,216	0,212
c) 1,002	20,7	=	0,202	

Die Differenzen betragen unter Zugrundelegung der Mittelwerthe also in 100 CC. Urin

bei Urin I. 0,0085 Grm.
« « II. 0,0141 «
« « III. 0,0325 «

In jedem Fall ist die durch Fällung mit Weinsäure gefundene Kalimenge kleiner. Es ergibt sich daraus ferner, dass die Uebereinstimmung der bei ein und demselben Urin bei verschiedenen Bestimmungen mit Weinsäure erhaltenen Zahlen nur eine scheinbare ist. Man darf eben nicht die für das weinsaure Kali gefundenen Zahlen mit einander vergleichen, sondern die in ihnen wirklich enthaltenen Kalimengen. — Für einigermassen genaue Bestimmungen ist das einfache Verfahren der Ausfällung mit Weinsäure und Wägung des Niederschlages also nicht zu brauchen. Approximative Werthe ergeben sich, wenn man aus mehreren Bestimmungen des Weinsäure-Salzes das Mittel nimmt und für den Kaligehalt eine empirische Zahl, etwa 23 pCt. annimmt. Es ergäbe sich so

für Urin II der Kaligehalt = 0,201 (gef. 0,198)
« « III « « = 0,232 (gef. 0,2445).

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Auffindung kleiner Mengen von Arsen und Phosphor in Vergiftungsfällen. Zur Auffindung kleiner Mengen von Arsen vereinigt F. Selmi*) die Abscheidung des Chlorarsens mit dem Verfahren von Marsh

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 5, p. 289.

in einem einzigen Apparat. Näheres darüber hat derselbe in den Acten der Academie zu Bologna mitgetheilt. Zum Nachweis sehr kleiner Phosphormengen hält er das Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff für zweckdienlich.

Nachweis arsenhaltiger Farben auf Tapeten und Papier. H. Hager *) verfährt zu diesem Zweck in folgender Weise: Ein Stück der Tapeten oder Papiere tränkt man mit einer conc. Lösung von Natronnitrat in einem Gemisch von gleichen Volumen Weingeist und Wasser und lässt trocknen. Auf einer flachen Porzellanschale zündet man das getrocknete Stück der Tapete an. Gewöhnlich verbrennt es nicht mit Flamme, sondern verglimmt. Die Asche übergiesst man darauf mit etwas Wasser, setzt mehrere Tropfen Kalilauge zu, so dass eine stark alkalische Reaction entsteht, kocht einmal auf und filtrirt. Das mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemachte Filtrat versetzt man nach und nach mit Kalihypermanganat so lange, als unter Erwärmen Entfärbung oder Veränderung der rothen Farbe in eine gelbbräunliche stattfindet und endlich ein geringer Ueberschuss der Chamäleonlösung vorhanden ist. Wird die Flüssigkeit durch diese Operation trübe, so filtrirt man. Nach dem Erkalten und nach Zusatz von mehr verdünnter Schwefelsäure gibt man ein Stück reines Zink hinzu und verschliesst das Kölbchen mit einem zweimal gespaltenen Kork; in den einen Spalt wird ein mit Silbersalpeterlösung, in den andern ein mit Bleiessig betupfter Streifen Pergamentpapier eingeklemmt. Ist Arsen vorhanden, so wird sich das Silberpapier sehr bald schwärzen. Das Bleipapier dient nur als Controle der Abwesenheit von Schwefelwasserstoff. Die Behandlung mit Chamäleon ist nach Hager ganz unerlässlich. Geschieht sie nicht, so stellt sich stets, wenn auch etwas spät, eine Schwärzung des Silberpapiers und eine schwache Bräunung des Bleipapiers ein, trotzdem die Tapete kein Arsen enthält.

*) Pharm. Centralh. Bd. 13, p. 145.

Fig. 1.

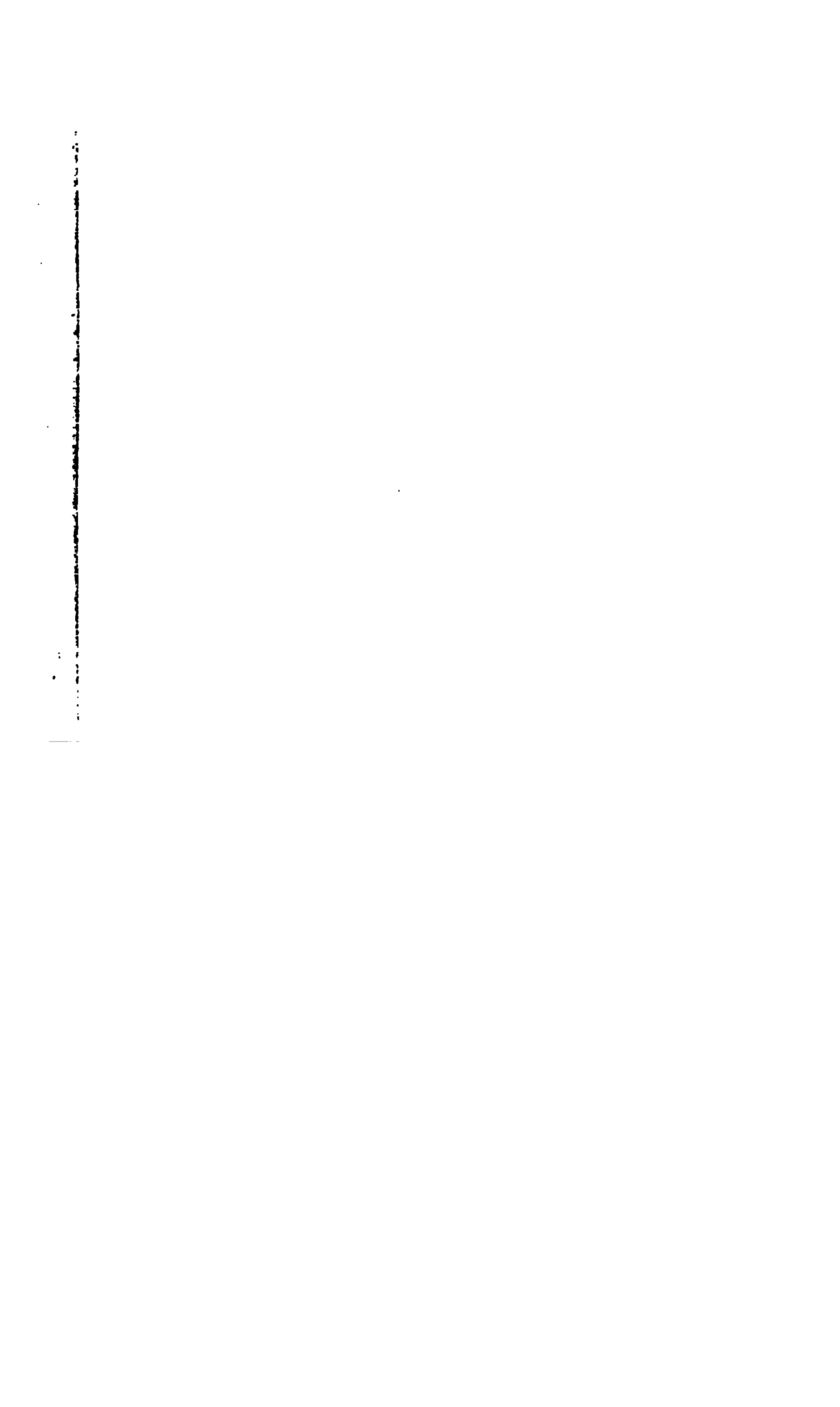
B

A

h

g

Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt



Sachregister.

Autorenregister.

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS UND DER PHARMACEUTISCHEN LEHRANSTALT ZU WIESBADEN, PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE AM LANDWIRTHSCHAFTLICHEN INSTITUTE DASELBST.

ZWÖLFTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND 3 LITHOGR. TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1873.



Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

Seite.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von H. Fresenius.

Seite.

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Seite.

IV. Specielle analytische Methoden. Von H. Fresenius und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche. Von H. Fresenius.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden. Von C. Neubauer.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von C. Neubauer.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Baker-Guano und ähnlichen Rohstoffen. (Malden-, Jarvis-, Enderberry-, Starbuck- und Howland-Guano.)

Von

Dr. C. Gilbert aus Hamburg.

Eine unerlässliche Vorbedingung zur richtigen Bestimmung der Phosphorsäure nach einer der üblichen Methoden, bei welchen dieselbe schliesslich mit Magnesiamischung gefällt oder mit Uranlösung, gewichts- oder maassanalytisch, bestimmt wird, besteht bekanntlich im sicheren Vorhandensein der Phosphorsäure in dreibasischem Zustande. In den genannten Rohmaterialien ist die Phosphorsäure im dreibasischen Zustande enthalten, doch nicht immer ist ihre Basicität ganz durch Kalk gesättigt, sondern (ganz abgesehen davon, dass stets etwas Kalk durch Magnesia vertreten ist) findet sich häufig mehr oder weniger basisches Wasser an Stelle des fehlenden Kalks. Es kommen in manchen dieser Guanosorten Knollen von fast reinem sog. neutralem phosphorsaurem Kalk $\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5 + 4\,aq.$ vor (sehr häufig in Verbindung mit Gyps)*. Besonders in den harten Krusten oder Klinkern des Baker- und Jarvis-Guano ist, wie schon Liebig**) nachgewiesen hat,

*) Ich habe Knollen aus Bolivia-Guano untersucht, deren Zusammensetzung der Formel $\left(\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5 + 4\,aq\right) + 2\,(CaO, SO_3 + 2\,aq.)$ entsprach. Dieselben zeigten unter dem Mikroskope namentlich im polarisirten Licht deutlich krystallinisches Gefüge, lieferten beim Behandeln mit kochendem Wasser ein sauer reagirendes Filtrat, welches neben etwas Kalk und Schwefelsäure bedeutende Mengen von Phosphorsäure enthielt. Kaltes Wasser zersetzte die Verbindung kaum Bei starker Glühhitze zerfiel sie vollständig, entsprechend der Formel:

$$\left(\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5 + 4\,aq.\right) + 2(CaO, SO_3 + 2\,aq.) = 3CaO, PO_5 + CaO, SO_3 + SO_3, HO + 8aq.$$

Schon beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre verflüchtigten sich Schwefelsäurehydratdämpfe.

**) Siehe dessen Analysen in „die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“ 7. Aufl., Bd. I., pag. 433.

der halbphosphorsaure Kalk ein ganz regelmässiger Begleiter des gewöhnlichen basisch-phosphorsauren Kalks. Da diese Krusten einen nicht unbeträchtlichen Theil jeder Ladung dieser Rohstoffe ausmachen, so finden sich deren Fragmente in jeder Probe.

Es ist fast allgemein üblich, die Phosphorsäure in einer salzsauren (bez. salpetersauren) Lösung der eingeäscherten und mehr oder weniger stark geglühten Substanz zu bestimmen. Der halbphosphorsaure Kalk geht aber beim Glühen in Pyrophosphat über, welches beim Lösen in Säure, und selbst nach längerer Einwirkung derselben bei mässiger Wärme, nicht vollständig in Orthophosphat umgewandelt wird. Hierdurch werden sämmtliche Bestimmungen nach den bezeichneten Methoden um so fehlerhafter, je mehr beim Einäschern Gelegenheit zur Pyrophosphatbildung vorhanden war. Dieser Fehler ist am grössten beim Titriren mit Uranlösung, am geringsten (doch auch hier über zulässige Grenzen hinausgehend) bei der Abscheidung der Phosphorsäure mittelst Molybdänflüssigkeit, weil letztere Methode eine Bedingung der Ueberführung eines grossen Theils der vorhandenen Pyrophosphorsäure in dreibasische, nämlich längeres Digeriren mit der stark salpetersauren Molybdänlösung, involvirt. Die von Bunsen *) beschriebene exacte Methode der Phosphorsäurebestimmung in Aschen (Princip der Reynoso-, Girard-, Reissig-, Bäber'schen Methoden) schliesst diesen Fehler aus, da sie eine andauernde Behandlung (Abdampfen mit starker, womöglich rauchender Salpetersäure) voraussetzt**). Zwar mahnt Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse wiederholt zur Vorsicht in dieser Richtung und schreibt ausdrücklich vor bei Bestimmung der Phosphorsäure im Guano (5. Aufl. pag. 890) den Guano mit kohlensaurem Natron und Salpeter zu schmelzen, um mit der Oxydation der organischen Substanz zugleich die Sicherheit zu gewinnen, dass alle Phosphorsäure als dreibasische in Lösung gehe, doch wird in Praxi diese Vorschrift meistentheils vernachlässigt. So empfiehlt Stohmann in seiner Abhandlung über Untersuchungsmethoden der käuflichen Düngstoffe ***) die Guanoasche direct in Salpetersäure zu lösen und diese Lösung zur Phosphorsäure-Bestimmung zu verwenden, obgleich bekanntlich bei der Analyse des Peruguanos in der Asche sich häufig Pyrophosphat bildet, welches durch einfaches Lösen in

*) Annalen der Oenologie Bd. I., pag. 1. — Diese Zeitschrift 9, pag. 185. Meyers Agriculturchemie I., pag. 281.

**) Vergl. übrigens Prof. Märcker's Versuche auf pag. 13.

***) Diese Zeitschrift 3, pag. 196.

Salpetersäure durchaus unvollständig in Orthophosphat übergeht. Durch die ganz falschen Resultate, welche ich beim Bestimmen der Phosphorsäure in Lösungen erhielt, die durch directes Behandeln der Asche von Jarvis- und Bakerguanokrusten mit verdünnter Salpetersäure bereitet waren, machte ich es mir zur Regel die Gegenwart von Pyrophosphorsäure in jeder Guanoasche als möglich vorauszusetzen, da diese Krusten ja einen nie fehlenden Theil jeder Ladung ausmachen und daher Theile derselben in jeder Probe zu erwarten sind. Ich bediene mich mit bestem Erfolg der nachstehenden Methode, welche zuverlässige und constante Resultate liefert und die bezeichnete Fehlerquelle ausschliesst.

2,5 Grm. Substanz werden (bei feuchter Waare nach vorgängigem Trocknen) mit dem vierfachen Gewichte eines fein gepulverten Gemisches von 2 Theilen trockenen kohlensauren Natrons und 1 Theil chlorsauren Kali's, welches man am besten vorräthig hält, in einem geräumigen Platintiegel mit einem rundgeschmolzenen Glasstäbchen gemischt, das am Stäbchen Haftende mit einem kleinen Stückchen schwedischen Filtrirpapiers abgewischt und zum Gemisch in den Tiegel gethan. Die Verbrennung vollzieht sich ruhig und ohne jede Gefahr von Verlust bei sehr kleiner etwas entfernter Flamme. Ist der Tiegelinhalt weiss geworden, so verstärkt man die Hitze und hält eine Viertelstunde lang bei starker Rothgluth in Fluss. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergiesst ihn mit circa 150 CC. Wasser, bedeckt mit einem Uhrglas und lässt von der Seite etwa 30 CC. Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht zufliessen.*) Die Schmelze löst sich, sofern, wie bei den genannten Rohstoffen fast stets, kein Thon oder Sand zugegen ist, leicht und vollständig auf. War Kieselsäure vorhanden, so ist diese natürlich vorher regelrecht abzuscheiden. Man bringt die Lösung auf 500 CC. und benutzt sie zur Bestimmung der Phosphorsäure. Man macht zunächst zum Vorversuch 100 CC. in einem Becherglase mit reiner Natronlauge eben alkalisch und dann mit wenig Essigsäure wieder sauer. (Diese Ueberführung der Phosphorsäure in essigsaure Lösung, nach dem Vorschlage von Heidepriem**), sowie von Fresenius, Neubauer und Luck, ist dem Versetzen mit essigsaurer Natronlösung entschieden vorzuziehen, da man so sicher einen erheblichen Ueberschuss des beim Titriren die Endreaction

*) Die Platintiegel verlieren bei dieser Verdünnung nicht an Gewicht, wenn sie frei von Goldlöthung sind.

**) Nach Versuchen, welche von W. Jani im Heidepriem'schen Laboratorium ausgeführt sind (vergl. Chem. Centralbl. 1871).

trübenden essigsauren Alkalis vermeidet. Selten bleibt bei den obengenannten Rohstoffen hierbei ein erheblicher Niederschlag von Eisenoxyd- oder Thonerdephosphat ungelöst. Die Lösung kann also direct titrirt werden. Man lässt zu der kalten essigsauren Lösung so lange essigsaure Uranlösung fliessen, bis die Ferrocyankaliumreaction*) so stark eintritt, dass sie auch nach darauffolgendem längerem Erhitzen im Wasserbade stark sichtbar bleibt und titrirt nun mit einer gleichwerthigen Phosphorsalzlösung zurück. Auf diese Weise wird derselbe Fehler vermieden (spontanes Ausfallen von Kalkphosphat aus der erhitzten essigsauren Lösung), welcher durch das sogenannte umgekehrte Titriren ausgeschlossen ist. Das genaue Austitriren geschieht auf Grund dieses Vorversuchs in 100 CC. Lösung, indem man auch hier mit Uranlösung kalt ein wenig übersättigt und dann im Wasserbade zurücktitrirt. Verwendet man hierbei eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd, von welcher 1 CC. 0,005 Grm. Phosphorsäure fällt, so drücken die an der Uran-Bürette abgelesenen Zahlen nach Abzug der verbrauchten CC. Phosphorsalzlösung direct Procente an Phosphorsäure aus. Gegen Ende des Titrirens verdünnt man die Flüssigkeit, in welcher der Uranniederschlag suspendirt ist, zweckmässig mit etwa 10 CC. Wasser und rührt längere Zeit kräftig um. Die Endraction kann dann in der Flüssigkeit über dem sich absetzenden Niederschlag schärfer beurtheilt werden. Auf 0,2 % genau lässt sich ohne Schwierigkeit die Bestimmung ausführen. Die Endreaction muss auf Zusatz von 0,2 CC. der gleichwerthigen Phosphorsalzlösung vollständig verschwinden. Damit die maassanalytisch gefundenen Resultate übereinstimmend mit den gewichts-analytisch gefundenen ausfallen (und das ist bei Abwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde sehr wohl zu erreichen) ist es unerlässlich, dass die Titerstellung der Uranlösung auf Basis sorgfältiger Gewichtsanalyse beruhe. Ich stellte früher meine Uranlösung auf Lösungen von phosphorsaurem Natron oder phosphorsaurem Ammoniak-Natron, deren Phosphorsäuregehalt sowohl durch gewichtsanalytische Bestimmung mit Magnesiamixtur als auch durch Abdampfen von 100 CC. Lösung in gewogener Platinschale, Glühen und Wägen des zurückbleibenden Pyro- (resp. Meta-) Phosphats ermittelt war. Da man aber beobachtet hat, dass der Wirkungswerth einer Uranlösung nicht absolut genau derselbe ist gegen Lösungen von gleichem Phosphorsäuregehalt, je nachdem die Phosphorsäure als phosphorsaures Natron oder als phosphorsaurer Kalk in essigsaurer Lösung

*) Die Ferrocyankaliumlösung ist täglich frisch zu bereiten oder statt derselben das gepulverte Salz zu verwenden.

vorhanden ist und dass auch die Gegenwart verschiedener Ammoniak- und Alkalisalze das Eintreten der Endreaction beeinflusst, so habe ich Prof. Märcker's Titerstellung auf eine Lösung von phosphorsaurem Kalk adoptirt, die von dem Principe ausgeht, die Titerstellung der Uranlösung unter möglichst denselben Bedingungen auszuführen, unter welchen die Verwendung derselben in der Praxis stattfindet. Man erreicht das am einfachsten, indem man 2,5 Grm. eines von Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure freien Baker-Guanos von ca. 35 Proc. Phosphorsäure-Gehalt oder statt dessen ca. 2 Grm. reinen phosphorsauren Kalks nach vorgängigem Schmelzen mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron so in schwach salpetersaure Lösung (auf 500 CC.) bringt wie oben angegeben, in dieser Lösung die Phosphorsäure mit Molybdänlösung abscheidet und als Magnesia-Pyrophosphat bestimmt. Nach Zusatz von Natron und Essigsäure wie oben wird diese Lösung mit der zu stellenden Uranlösung titrirt und der Titer derselben auf Phosphorsäure nach den Ergebnissen, welche die Molybdän-Methode lieferte, ermittelt. Wenn man so verfährt ist man sicher, beim Titriren Resultate zu erhalten, welche mit den gewichtsanalytisch erhaltenen befriedigende Uebereinstimmung zeigen; da der Wirkungswerth der Uranlösung mittelst einer Phosphorsäurelösung festgestellt ist, welche Phosphorsäure, Kalk, Essigsäure und Alkalisalze in möglichst ähnlichen Verhältnissen enthält, wie sie bei Anwendung des von mir empfohlenen Verfahrens vorkommen werden. Zum Zurücktitriren verwendet man eine Lösung von krystallisirtem phosphorsaurem Ammoniaknatron (welches leicht rein krystallisirt und nicht verwittert, wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron), die im Liter 5,0 Grm. Phosphorsäure enthält. Man macht die Lösung erst ein wenig zu stark und fällt zweimal je 100 CC. mit 20 CC. einer Magnesiamixtur, welche im Liter 101,5 Grm. krystallisirtes Chlormagnesium ($MgCl + 6HO$), 200 Grm. Salmiak und 400 Grm. Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,96) enthält. 1000 CC. fällen dann 35,5 Grm. ($^1/_2$ Aeq.) Phosphorsäure. Auf Grund zweier nach bekannter Methode zu Ende geführter Bestimmungen wird die Lösung richtig verdünnt. Zur Controle dampft man nochmals 100 CC. in gewogener Platinschale ein, glüht und wägt das bleibende Metaphosphat. Die Feststellung des Gehaltes der Phosphorsalzlösung nach letzter Methode ist zur Controle sehr empfehlenswerth und liefert, sofern reines Phosphorsalz genommen wurde, mit der Gewichtsanalyse vollkommen übereinstimmende Resultate. Da man von dieser Lösung nur einige CC. beim Vorversuch und einige Zehntel-CC. beim genauen Austitriren braucht

so ist der geringe Relationsunterschied, den dieselbe, auf gleichen Phosphorsäure-Gehalt bezogen, gegen die zum Stellen der Uranlösung dienende Lösung von phosphorsaurem Kalk zeigt, so verschwindend klein, dass er vernachlässigt werden kann.

Dass die Lösung von essigsaurem Uranoxyd vor directem Sonnenlicht geschützt werden muss, ist bekannt. Die Lösung des salpetersauren Salzes wird deshalb von Manchen vorgezogen. Gegen die Anwendung derselben lässt sich nur der grössere Verbrauch an essigsaurem Alkali, dessen Gegenwart dem scharfen Sichtbarwerden der Endreaction nicht gerade günstig ist, geltend machen. Wie man den Verbrauch an essigsaurem Alkali hierbei möglichst verringern kann, wie man überhaupt bei Anwendung der Lösung des salpetersauren Uranoxyds zu verfahren habe, um zuverlässige Resultate zu erhalten, wird Herr Prof. Märcker in einer in dieser Zeitschrift demnächst erscheinenden Abhandlung über Bestimmung der Phosphorsäure ausführlicher darlegen. Es bedarf keiner Erwähnung, dass die nach obiger Beschreibung erhaltene salpetersaure Lösung der Guanosorten auch zur Behandlung nach jeder der anderen Methoden geeignet ist.

Bei der Fällung mit Magnesiamixtur ist wohl zu beachten, dass nicht solche verwendet werde, die mit schwefelsaurer Magnesia, sondern solche, die mit Chlormagnesium bereitet ist. (Schon Heinrich Rose hat darauf aufmerksam gemacht und Märcker, auf sorgfältige und zahlreiche Versuche gestützt, neuerdings darauf hingewiesen, dass bei Anwendung der nach alter Methode bereiteten Mixtur schwefelsaure Magnesia mit in den Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia eingeht, die selbst beim Fortsetzen des Auswaschens bis zum gänzlichen Verschwinden der Chlorreaction nicht entfernt werden kann.) Das Magnesia-Pyrophosphat enthält nach starkem Glühen natürlich keine Schwefelsäure mehr, aber alle in dem mit niedergerissenen Sulfat enthalten gewesene Magnesia.*) Man hat ferner nach Fresenius' Winke den Salmiakgehalt der Lösung zu erhöhen und kalt zu fällen. Nach obiger Vorschrift bereitete Mischung liefert eine reine phosphorsaure Ammonmagnesia.

Bei Analyse solcher Materialien, welche schwer verbrennliche stickstoffhaltige Kohle liefern, wie Knochenmehle, Knochenkohle, Knorpel und leimhaltige Substanzen überhaupt, ersetzt man im Schmelzgemisch das chlorsaure Kali durch Salpeter, der auch bei der hohen Verbrennungs-

*) Bunsens Methode schliesst auch diesen Fehler aus, da er vorschreibt, mit Salmiak versetzte Chlormagnesiumlösung zum Fällen der nach seiner Methode abgeschiedenen Phosphorsäure zu verwenden.

temperatur dieser Substanzen noch Sauerstoff liefert, während das chlorsaure Kali in diesen Fällen seinen Sauerstoff oft vor beendigter Verbrennung schon verloren hat. Für die obengenannten fast stickstofffreien Guanosorten bewährt sich jedoch das angegebene Schmelzmittel bestens und ist schon der Schonung der Tiegel wegen dem salpeterhaltigen für gewöhnlich vorzuziehen.

Als Belege für das Vorstehende führe ich einige Analysen von Guanoknollen und die eines Rohguanos an, deren Lösungen unter abweichenden Verhältnissen bereitet wurden. Nämlich:

1) durch Einäschern und Auflösen der Asche in verdünnter Salpetersäure ohne längeres Digeriren mit letzterer;

2) durch Einäschern und Auflösen der Asche in bedeutendem Ueberschuss von starker Salpetersäure (1,25 spec. Gew.) und 12stündiges Digeriren bei gelinder Wärme;

3) durch Schmelzen mit der 4fachen Menge des oben angegebenen Schmelzgemisches und weitere Behandlung nach obiger Methode.

Die Phosphorsäure wurde in allen 3 Lösungen auf gleiche Weise mit essigsaurem Uranoxyd titrirt und in den Lösungen 2 und 3 auch mit Molybdänlösung abgeschieden und mit Magnesiamischung gefällt. Die verwendeten Materialien waren:

a) Knollen aus Guano von Enderberry-Island (Cargo «Sunrise«),

b) Bakerguanokrusten aus verschiedenen Ladungen,

c) Knollen aus Guano von Starbuck-Island (Cargo «Ingertha»),

d) Knollen aus Guano von Jarvis-Island (Cargo «Siam»),

e) Secunda-Bakerguano: Durchschnittsprobe aus 2330 Sack Rohwaare.

Sämmtliche Proben wurden mir von Herrn E. Güssefeld in Hamburg aus seinem eigenen Import bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

Gefundener Phosphorsäure-Gehalt.

Probe	Lösung 1. (mit NO^5 dilut. ohne Digeriren bereitet.)		Lösung 2. (m. überschüssiger NO^5 [1,25 sp.G.] und 12stünd. Digeriren bereitet.)		Lösung 3. (durch Auflösen der Schmelze in möglichst wenig NO^5 dilut. erhalten.)	
	Molybdän-Methode.	Titrirt.	Molybdän-Methode.	Titrirt.	Molybdän-Methode.	Titrirt.
a	—	42,0 %	43,36 %	42,8 %	44,11 %	44,2 %
b	—	35,7 %	45,31 %	43,2 %	45,93 %	45,9 %
c	—	35,2 %	35,46 %	35,4 %	35,54 %	35,7 %
d	—	32,6 %	35,74 %	36,3 %	36,71 %	36,8 %
e	32,41 %	32,2 %	—	—	1. 32,66 % 2. 32,67 % 3. 32,67 %	32,6 %

Man sieht, dass durch Titriren einer direct bereiteten salpetersauren Lösung bis 10 % Phosphorsäure zu wenig gefunden wurden, während Titrirung und Gewichtsanalyse befriedigend übereinstimmten, sobald man vorher mit dem Schmelzgemisch in angegebener Weise behandelte; ferner, dass auch die Molybdänmethode ohne vorgängiges Schmelzen noch zu niedrige Resultate lieferte. In der Praxis wird man gewöhnlich nur Abweichungen bis zu 1 % im Phosphorsäure-Gehalte finden, je nachdem man die Rohwaare nach vorgängigem Schmelzen oder ohne solches maassanalytisch untersucht, weil gewöhnlich Krusten nicht vorwiegend vorhanden sind. Grösser können die Differenzen aber ausfallen, wenn gemahlene Krusten, die entweder als solche verkauft oder der pulverigen Rohwaare wieder beigemischt werden, das Untersuchungs-Object bilden; in dieser Hinsicht bietet die Phosphorsäure-Bestimmung in den Bakerguano-Krusten sub «b» ein augenfälliges Beispiel.

Ich lasse nun noch die vollständigen Analysen der 4 Sorten Knollen folgen, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Hugo Tzschucke ausgeführt habe.

Analysen der Guano-Knollen.

a. Baker-Guano-Krusten.

0,85 %	Wasser bei 100°,
0,83 %	« « 180°,
4,00 %	basisches Wasser,
45,93 %	Phosphorsäure,
42,22 %	Kalk,
1,06 %	Magnesia,
2,60 %	Schwefelsäure,
2,51 %	organ. Substanz (a. d. Differenz).
100,00 %.	

Durch Einäschern, Abrauchen mit Salpetersäure und heftiges Glühen wurde eine Controle sämmtlicher flüchtigen Bestandtheile ausgeführt. Glühverlust = Wasser + Organ. Substanz + Schwefelsäure.

Gefunden: 10,45 % Glühverlust.

Berechnet (Wasser, Org. Substz. [aus d. Differenz] und Schwefels.) 10,79 %.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung der Knollen.

1,68 % Feuchtigkeit und Krystallwasser,
4,40 % schwefelsaurer Kalk,
60,44 % halbphosphorsaurer Kalk $\left(\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5\right)$
28,66 % bas. phosphorsaurer Kalk (3 CaO, PO_5),
2,31 % bas. phosphorsaure Magnesia (3 MgO, PO_5),
2,51 % organ. Substanz.

100,00.

b. Knollen aus Guano von Jarvis-Island (Cargo «Siam»).

2,68 % Wasser bei 100⁰,
3,44 % « « 180⁰,
2,84 % basisches Wasser,
36,71 % Phosphorsäure,
9,52 % Schwefelsäure,
40,42 % Kalk,
0,58 % Magnesia,
3,81 % organ. Substanz (Differenz).

100,00.

Die Glühverlustbestimmung missglückte und konnte hier aus Mangel an identischer Substanz nicht wiederholt werden.

Oder: 6,12 % Feuchtigkeit und Krystallwasser,
42,90 % «neutrales» Kalkphosphat $\left(\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5\right)$
29,72 % bas. phosphorsaurer Kalk (3 CaO, PO_5)
1,27 % bas. phosphorsaure Magnesia (3 MgO, PO_5)
16,18 % schwefelsaurer Kalk,
3,81 % organ. Substanz.

100,00.

c. Knollen von Enderberry-Island (ex «Sunrise»).

2,01 % Feuchtigkeit bei 100^0,
0,23 % Wasser « 180^0,
0,91 % basisches Wasser,
0,44 % Kohlensäure,
44,11 % Phosphorsäure,
1,49 % Schwefelsäure,
46,74 % Kalk,
3,02 % Magnesia,
1,05 % organische Substanz (Differenz).

100,00.

Glühverlust ($CO_2 + SO_3$ + aq. + organische Substanz)
berechnet: 6,13 %,
gefunden: 6,08 %.

Hieraus berechnete Zusammensetzung:

2,24 %	Wasser,
13,76 %	$\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$,
72,83 %	$3\,CaO, PO_5$,
6,59 %	$3\,MgO, PO_5$,
1,00 %	CaO, CO_2,
2,53 %	CaO, SO_3,
1,05 %	organische Substanz.
100,00.	

d. Knollen aus Guano von Starbuck-Island (ex «Ingertha»)

7,80 %	Feuchtigkeit b. 100°,	Oder: 9,76 %	Wasser,
1,96 %	Wasser bei 180°,	4,75 %	CaO, CO_2,
2,09 %	CO_2,	2,36 %	CaO, SO_3,
35,54 %	PO_5,	1,55 %	$3\,MgO, PO_5$,
1,39 %	SO_3,	75,75 %	$3\,CaO, PO_5$,
0,50 %	Fl,	1,03 %	Ca Fl,
45,42 %	CaO,	4,80 %	organ. Stoffe.
0,71 %	MgO,	100,00.	
4,80 %	organ. Stoffe (Differenz).		
100,21,			
ab 0,21 %	O für Fl.		
100,00.			

Glühverlust (CO_2 + HO + organ. Subst.): gefunden 16,62 % und 16,77 %
berechnet 16,65 %.

Bemerkungen der Herren Professoren Dr. R. Fresenius, Dr. Max Märcker und des Herrn Dr. Ulex zum Vorstehenden.

I.

Dem Wunsche des Herrn Dr. Gilbert gerne entsprechend habe ich Bakerguanoknollen ganz in derselben Weise analysirt, welche er als unzulässig und falsch, wie auch nach der, welche er als richtig und nothwendig bezeichnet hat, und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Als das Pulver der Bakerguanoknollen geglüht, der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst und diese Lösung sofort nach der von Dr. Gilbert angegebenen Weise mittelst Uranlösung maassanalytisch bestimmt wurde, erhielt ich 35,81 Proc. Phosphorsäure.

2. Als das Pulver geglüht, der Rückstand mit concentrirter Salpetersäure 12 Stunden hindurch bei etwa 70° C. digerirt und die Lösung dann so wie in 1. untersucht wurde, erhielt ich 44,42 Proc. Phosphorsäure.

3. Als das Pulver mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geschmolzen und die Probe überhaupt genau nach der oben mitgetheilten Methode des Herrn Dr. Gilbert untersucht wurde, erhielt ich 45,42 Proc. Phosphorsäure.

Ich kann somit die betreffenden Angaben des Herrn Dr. Gilbert vollständig bestätigen.

Wiesbaden, den 17. Januar 1873.

R. Fresenius.

II.

Veranlasst durch die von Herrn Dr. Gilbert vorstehend mitgetheilten Beobachtungen über die Methode der Phosphorsäure-Bestimmung in rohem Baker-Guano und ähnlichen phosphorsäurehaltigen Materialien habe ich eine Probe mir von Dr. Gilbert übermittelter Concretionen aus Baker-Guano mit folgendem Resultat untersucht:

a) Die fein gepulverten Concretionen wurden, mit Soda und Salpeter (ca. dem doppelten Vol.) gemischt, im Platintiegel zuerst bei schwacher, zuletzt bei starker Hitze geglüht, die Schmelze in Salpetersäure gelöst, in der Lösung, nach Abscheidung der Kieselsäure, die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon etc. bestimmt.

5,0253 Grm. Subst. à 500 CC., davon lieferten 50 CC. 0,3598 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,23027 Grm. Phosphorsäure = **45,82** Proc.

50 CC. derselben Lösung mit salpetersaurem Uran titrirt erforderten 46,6 CC. Uranlösung (× 0,00494 titr.) = 0,230204 Grm. Phosphorsäure = **45,81** Proc.

b) Die Substanz wurde, wie bisher bei derartigen Untersuchungen üblich, im Platintiegel ohne Zusatz von Soda und Salpeter bis zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht, in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, in der Lösung mit salpetersaurem Uran die Phosphorsäure maassanalytisch bestimmt.

1) 5,145 Grm. Subst. à 500 CC., davon erforderten 50 CC. 37,0 CC. Uranlösung × 0,00494 = 0,18278 Grm. Phosphorsäure = **35,53** Proc.

2) 5,0035 Grm. Subst. à 500 CC., davon erforderten 50 CC. 37,0 CC. Uranlösung × 0,00494 = 0,18278 Grm. Phosphorsäure = **36,53** Proc.

Bei der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure in der ohne Soda-Salpeter geglühten Probe b) zeigte sich ein eigenthümliches

Verhalten. Während nämlich in der Lösung von Probe a) (mit Soda-Salpeter-Zusatz) auf Zusatz von essigsaurem Natron ein Niederschlag nicht entstand (ein Beweis für die Abwesenheit von Eisen und Thonerde) erschien in der Lösung von b) auf Zusatz von essigsaurem Natron eine starke Trübung, zu deren Lösung ein bedeutender Ueberschuss von Essigsäure erforderlich war.

Die Titration der Lösung b) wurde ausserdem insofern unsicher gemacht, als sich weder eine starke Endreaction, noch auch ein schneller Uebergang zu einer stärkeren Reaction zeigte. Die Reaction (mit Blutlaugensalz) trat bei Zusatz von 37 CC. Uranlösung deutlich auf, wurde aber auf weiteren Zusatz von Uranlösung zunächst nicht wesentlich stärker, bis ungefähr 42—43 CC. (Es mag bemerkt werden, dass in der fraglichen Lösung ein grosser Ueberschuss von Essigsäure nicht vorhanden war, bei dessen Gegenwart eine solche Unsicherheit der Endreaction, wegen der Löslichkeit des phosphorsauren Urans in concentrirter Essigsäure, allerdings immer eintritt.)

Der Grund der eben angeführten Bestimmungen kann nur in der Bildung von pyrophosphorsaurem Kalk und in dem Verhalten desselben gegen Essigsäure und salpetersaure Uranlösung liegen.

Jedenfalls ergibt aber die Maassanalyse in der durch Glühen ohne Soda-Salpeter-Zusatz vorbereiteten Probe ein Deficit von nahezu 10 Proc. Phosphorsäure gegen die Bestimmungen, welche unter Zusatz von Soda-Salpeter vorbereitet worden waren, und es liegt bei Anwesenheit derartiger Concretionen in dem Baker-Guano die Möglichkeit einer Fehlerquelle vor, welche unter Umständen das Resultat der Phosphorsäure-Bestimmung zu niedrig ausfallen lassen kann.

Nachstehend füge ich noch die Resultate einiger Controlversuche an, die ausgeführt wurden, um zu erfahren, ob der durch Glühen in den Concretionen entstandene pyrophosphorsaure Kalk leicht in phosphorsauren Kalk überzuführen sei.

1) 50 CC. der Lösung b. 2 wurden eingedampft, um zu erfahren, ob einmaliges Eindampfen mit dem Salpetersäure-Ueberschuss ausreichend sei, um die Pyrophosphorsäure in Phosphorsäure überzuführen.

50 CC. erforderten 45,6 CC. Uranlösung = 0,22526 Grm. PO_5 = **45,02** Proc.
wirklich vorhanden = **45,82** «

2) 50 CC. der Lösung b. 2 wurden eingedampft, viermal mit Salpetersäure behandelt, wieder eingedampft etc.

50 CC. erforderten 46,1 CC. Uranlösung = 0,22773 Grm. PO_5 = **45,51** Proc.
wirklich vorhanden = **45,82** «

3) 50 CC. der Lösung b. 1 wurden eingedampft, mit concentr. Schwefelsäure befeuchtet, 2 Stunden im Wasserbade unter nochmaligem Zusatz von Wasser, sodann 3 Stunden im Trockenschrank bei 120° C. digerirt.

50 CC. erforderten 47,0 CC. Uranlösung = 0,23218 Grm. PO_5 = **45,13** Proc.
wirklich vorhanden = **45,82** «

4) Um zu erfahren, ob eine 4—5 stündige Digestion mit der salpetersauren Lösung des molybdänsauren Ammons bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure zur Ueberführung der Pyrophosphorsäure in Phosphorsäure genüge, wurde folgende Bestimmung ausgeführt.

50 CC. von Lösung b. 1 wurden mit 300 CC. molybdänsaurem Ammon digerirt und gaben 0,3530 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,22592 Grm. Phosphorsäure = **43,91** Proc.
wirklich vorhanden **45,82** «

Durch Behandeln mit concentrirten Säuren in der Wärme war hiernach allerdings der grösste Theil der Pyrophosphorsäure schnell in Phosphorsäure übergeführt, aber die Ueberführung bedarf, um vollständig zu sein, jedenfalls längerer Zeit.

Als einfach und bequem ziehe ich deshalb das von Dr. Gilbert angegebene Verfahren des Glühens unter Zusatz von Soda und Salpeter, resp. chlorsaurem Kali vor; und halte jedenfalls die Anwendung eines Verfahrens, bei welchem entweder die Bildung von pyrophosphorsaurem Kalk von vornherein vermieden wird (wie bei Zusatz von Soda-Salpeter) oder bei welchem die Garantie einer vollständigen Ueberführung der Pyrophosphorsäure gegeben ist, bei der Untersuchung von rohem Baker-Guano für nothwendig.

Halle, 5. Februar 1873.

Prof. Dr. Max Märcker.

III.

Auch meine Erfahrungen bei Bestimmung der Phosphorsäure in den betreffenden Guano-Sorten stimmen mit den vorstehenden Angaben völlig überein. Es ist daher, um die leidigen Differenzen und Reclamationen,

welche bei jenen Untersuchungen vorgekommen sind, zu vermeiden, in hohem Grade geboten, die mitgetheilten Vorschläge des Herrn Dr. Gilbert zu beherzigen und allgemein zu befolgen.

Hamburg, 22. Februar 1873.

Dr. G. L. Ulex.

Erfahrungen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie.

Von

Heinrich Struve.

Erster Artikel.

Zur Entdeckung der Blausäure.

Am 23. October 1869 wurde N. N., ein Handlungscommis, nachdem er noch am Morgen im Geschäft gewesen war, auf seinem Bette todt gefunden, ohne irgend welche äussere Anzeichen einer Vergiftung, obgleich auf einem Tisch neben dem Bett eine Tasse, in der Kaffee gewesen war, stand. Die gerichtliche Section der Leiche erfolgte erst am folgenden Tage um 3 Uhr Nachmittags, es liessen sich jedoch bei derselben durchaus keine Anzeichen irgend welcher Vergiftung auffinden.

Inzwischen hatten sich aber verschiedene Gerüchte über diesen plötzlichen Todesfall verbreitet, wobei auf eine absichtliche Vergiftung mit Blausäure hingewiesen wurde, und dieses veranlasste den Untersuchungsrichter darauf zu bestehen, dass bei der Section verschiedene Weichtheile, wie Magen, Leber, Blutmassen, aus dem Cadaver herausgenommen wurden, um dieselben auf einen möglichen Gehalt an Blausäure untersuchen zu lassen.

Die Ausführung dieser gerichtlichen Untersuchung wurde mir übertragen und zwar in Gegenwart einer besonderen Commission.

Erst am 1. November, somit 8 Tage nach dem Tode, konnte die Untersuchung vorgenommen werden. Zuerst wurde dazu ein Gefäss mit Blut bestimmt, denn, gestützt auf die Erfahrungen von Buchner, mussten, wenn eine Vergiftung mit Blausäure vorlag, Spuren des Giftes am ehesten noch im Blute nachzuweisen sein.

Das Blut war flüssig, von dunkel carmoisinrother Farbe mit fibrinösem Gerinnsel und starkem faulem Geruch. 6 Grm. dieses Blutes wurden in einer Retorte mit 20 CC. Wasser und einigen Tropfen Weinsäure

vermischt, so dass die Flüssigkeit deutlich sauer reagirte, und darauf der Destillation unterworfen, bis 5 CC. einer stark riechenden farblosen sauren Flüssigkeit übergegangen waren.

Dieses Destillat theilte man in 2 gleiche Theile. Die eine Hälfte wurde nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium im Wasserbade fast bis zur Trockne abgedampft, dann wieder mit einigen Tropfen Wasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert und darauf mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid auf Schwefelcyan geprüft. Die bekannte Reaction trat augenblicklich auf's Deutlichste ein, so dass über das Vorhandensein von Schwefelcyanwasserstoff und somit von Blausäure im untersuchten Blut kein Zweifel sein konnte.

Die zweite Hälfte des Destillats wurde mit verdünnter Kalilösung versetzt, im Wasserbade abgedampft, darauf einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Eisenvitriol hinzugegeben. Die Flüssigkeit wurde nun mit dem Niederschlage einige Augenblicke geschüttelt und darauf nach und nach verdünnte Salzsäure tropfenweise hinzugefügt, bis die Lösung eine schwach saure Reaction zeigte. Die so erhaltene klare Lösung besass eine schwach gelbliche Farbe; selbst nach längerem Stehen schied sich aus derselben durchaus kein Niederschlag von Berlinerblau aus. Somit ergab dieser zweite Reactionsversuch ein durchaus negatives Resultat in Bezug der Gegenwart von Blausäure.

Am 3. November wurde der Mageninhalt der Untersuchung unterworfen. Derselbe bildete eine dickbreiige chocoladenfarbige Masse mit stark faulem Geruch und saurer Reaction. 88 Grm. dieser Flüssigkeit wurden unter Zusatz einiger Tropfen Weinsäure destillirt. Mit dem Destillat, das farblos mit saurer Reaction war, wurden dieselben Versuche wie oben ausgeführt und sie ergaben das nämliche Resultat.

Jetzt wurden 46 Grm. Flüssigkeit aus dem Glase der Destillation unterworfen, in dem die Leber, Nieren, Magen, Dick- und Dünndarm enthalten waren. Diese Blutmasse reagirte schwach sauer, verbreitete einen starken faulen Geruch und gab bei der Destillation eine farblose saure Flüssigkeit, in der wie oben die Gegenwart von Schwefelcyan nachgewiesen werden konnte.

Aus diesen 3 Versuchen folgerte ich, dass in den vorliegenden Proben wirklich noch Spuren von Blausäure als Schwefelcyanwasserstoffsäure nachzuweisen gewesen waren und folgerte daraus, dass N. N. durch Blausäure oder durch Cyankalium gestorben sei.

Die Commission trat diesem Ausspruche bei. Später im Verlauf der

weiteren gerichtlichen Untersuchungen stellte es sich denn auch auf's Bestimmteste heraus, dass N. N. sich selbst durch Cyankalium vergiftet hatte.

Die mitgetheilten Resultate veranlassten mich damals zu folgenden Schlüssen und Versuchen:

Wie bekannt, findet man im Speichel des Menschen immer eine unbedeutende Quantität Rhodankalium, dessen Bedeutung für den Körper noch nicht festgestellt worden ist. Die Gegenwart dieses Körpers ist nicht schwer nachzuweisen, indem man den Speichel nur mit Salzsäure schwach anzusäuern nöthig hat, um darauf die bekannte Reaction mit Eisenchlorid hervorzurufen. Noch entschiedener erhält man diese Reaction, wenn man den Speichel erst mit Weinsäure versetzt und destillirt. Im farblosen Destillat kann man mit Leichtigkeit durch vorsichtiges Abdampfen nach Zusatz von Ammoniak die bekannte Reaction mit Eisenchlorid erhalten.

Gehen wir in unseren Schlussfolgerungen weiter. Das beständige Vorkommen des Schwefelcyans im Speichel gibt uns ein Recht zum Schluss, dass wir diesen Körper auch im Magensaft antreffen müssen und dass er aus diesem mit allen anderen Substanzen in den allgemeinen Kreislauf der Materie im Organismus übergehen kann. Sollte ein derartiger Uebergang stattfinden, so liesse sich vermuthen, dass man auch im Stande sein müsste, im Blut Rhodanverbindungen nachzuweisen.

Directe Versuche mussten hierüber den Ausschlag geben und bei diesen wurde ich auf's Bereitwilligste vom Dr. Kleberg, damals Ordinator am hiesigen Stadthospital, unterstützt, so dass ich 4 verschiedene Versuche ausführen konnte. Da es mir in diesen Fällen zuerst um die Feststellung des Vorhandenseins oder der Abwesenheit von Rhodanverbindungen ankam, so wurde auf die Abstammung des Blutes nicht gleich die erforderliche Rücksicht genommen.

Erster Versuch. 84 Grm. Blut wurden nach einem Zusatz von 10 CC. Weinsäurelösung (1 : 10) und 50 CC. Wasser destillirt und zwar anfangs bei gelinder Wärme, später aber beim Kochen. Das Destillat reagirte sauer, verbreitete einen starken Geruch nach Buttersäure und wurde nach einem Zusatz von Ammoniak abgedampft. Im unbedeutenden Rückstande konnte die Gegenwart von Schwefelcyan nicht nachgewiesen werden.

Zweiter Versuch. 50 Grm. Blut wurden ebenso destillirt nach Zusatz von 10 CC. Weinsäure und 60 CC. Wasser. Das farblose De-

stillat von saurer Reaction verbreitete einen eigenthümlichen Geruch nach Bouillon und gebratener Leber. Diese Flüssigkeit wurde in einer kleinen Retorte über kohlensaurem Baryt destillirt und die so erhaltene Flüssigkeit, die noch immer denselben eigenthümlichen Geruch behalten hatte, vergebens auf das Vorhandensein von Schwefelcyan geprüft. Im Rückstande in der Retorte konnte ebensowenig die Gegenwart von Schwefelcyan dargelegt werden, dafür lieferte er aber die deutlichste Reaction auf Buttersäure, bei aller Abwesenheit von Ameisensäure.

Dritter Versuch. 100 CC. Blut wurden ebenso geprüft. Der Versuch führte zu demselben negativen Resultate.

Vierter Versuch. 72 Grm. Blut aus einer Leber gaben ein sauer reagirendes Destillat, in dem Spuren von Schwefelcyan nachzuweisen waren.

Als Gegenversuch wurden 69 Grm. einer Menschengallenflüssigkeit der Destillation unterworfen. Im farblosen Destillat war die Gegenwart von Schwefelcyan nicht nachzuweisen.

Wie unbedeutend auch diese Zahl der aufgeführten Versuche sein mag, so konnten wir immerhin in einem Falle auf's Entschiedenste die Gegenwart von Schwefelcyan im Destillat nachweisen; dieses Factum verdient beachtet zu werden und veranlasste damals schon folgende Schlussfolgerungen.

Bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von Blut auf die Gegenwart von Blausäure muss man bei Ausführung der Rhodanprobe mit dem erhaltenen Destillate immer zwei parallele Versuche ausführen. In dem einen Versuche verdunstet man einen Theil des Destillats nach Zusatz einiger Tropfen von verdünntem Schwefelammonium und prüft den unbedeutenden Rückstand später in bekannter Weise mit einer Eisenchloridlösung. Die andere Hälfte des Destillats wird nach einem Zusatz von Ammoniak eingedampft und dieser Rückstand wie oben geprüft. Wenn im ersten Versuche eine rothe Färbung der Flüssigkeit eintritt, während die zweite Lösung farblos bleibt, so kann man von der Gegenwart von Blausäure im untersuchten Blute überzeugt sein.

Hier könnte man die Einwendung machen, dass man sich bei derartigen Untersuchungen nicht allein auf die Rhodanreaction beschränken darf, sondern dass man immer noch als Bestätigung die Berlinerblaureaction hinzuziehen muss. Dieses ist gewiss durchaus richtig, und dieser Versuch muss, wenn nur irgend möglich, immer ausgeführt werden, doch man darf dabei nicht vergessen, dass diese Reaction lange nicht so em-

pfindlich ist, als die auf Bildung von Rhodaneisen beruhende. Um hierüber ein eigenes Urtheil zu erhalten, wurden folgende 2 Versuche ausgeführt.

Erster Versuch. 200 CC. Wasser mit einem Gehalt von 0,00199 Grm. Blausäure wurden nach einem Zusatz von 8 CC. Weinsäure (1 : 10) destillirt. In den ersten Antheilen des Destillats gab eine Silberlösung augenblicklich einen Niederschlag von Cyansilber. Aber nachdem 30 CC. überdestillirt waren, trat diese Reaction nicht mehr ein. Mit den folgenden 15 CC. des Destillats wurden folgende 2 Versuche ausgeführt. Die eine Hälfte der Lösung wurde nach Zusatz von Schwefelammonium eingedampft und darauf mit Eisenchloridlösung geprüft, wo augenblicklich eine starke Reaction eintrat. Die andere Hälfte des Destillats wurde wie schon oben angeführt, auf die Erhaltung von Berlinerblau bearbeitet, doch mit entschieden negativem Resultate.

Zweiter Versuch. Zu 150 CC. Wasser wurden 10 Tropfen einer Cyankaliumlösung hinzugegeben, so dass in jedem CC. nicht mehr als 0,0000133 Grm. Blausäure enthalten waren. 10 CC. dieser Lösung wurden auf die Rhodanreaction hin verarbeitet, die auch auf's Deutlichste sich einstellte, während andere 10 CC. die Berlinerblau-Reaction nicht auftreten liessen.

Beide aufgeführten Versuche bestätigen somit, dass die Rhodan-Reaction viel empfindlicher als die auf Berlinerblau ist.

Bevor ich weiter die angedeuteten Versuche verfolge, muss ich noch einen früheren Vergiftungsfall mit Cyankalium aufführen.

Am 20. September 1867 vergiftete sich der Photograph D. in Erivan aller Wahrscheinlichkeit nach mit Cyankalium, da man neben seinem Bette eine Tasse fand, aus der Kaffee getrunken war und in welcher sich noch ein Stück Cyankalium befand.

Die gerichtlich-chemische Untersuchung der eingeschickten Weichtheile aus dem Cadaver zum Nachweis von Blausäure wurde in Tiflis ausgeführt und zwar erst im Juni des folgenden Jahres. Somit waren seit der Vergiftung bis zur chemischen Untersuchung über 8 Monate vergangen und da ausserdem die eingeschickten Weichtheile nicht besonders aufgehoben waren, nicht einmal unter Zusatz von Spiritus, so war es natürlich, dass sich dieselben im stärksten Fäulnissprocesse befanden. Nichtsdestoweniger richteten die Untersucher ihre Aufmerksamkeit zuerst auf einen vielleicht noch möglichen Nachweis von Blausäure. Hierzu wurde ein Theil der Weichtheile einer Destillation unter Zusatz von

Weinsäure unterworfen. Das erhaltene Destillat war sauer und in demselben konnte die Gegenwart von Blausäure mit keiner Reaction dargelegt werden. Da aber das Destillat sich durch einen besonderen Geruch auszeichnete, der zumal an Buttersäure und Ameisensäure erinnerte, so wurden verschiedene Versuche zum Nachweis dieser letzteren Säure unternommen, und zwar mit positivem Erfolg. Aus diesem Vorkommen der Ameisensäure schlossen die Untersucher, dass sich dieselbe nur durch den Zersetzungsprocess des Cyankaliums erklären lasse und schlossen daraus, dass sich D. wirklich mit Cyankalium vergiftet haben müsse.

Dem über diese Untersuchungen aufgenommenen Acte wurde ein Theil des Destillats beigefügt, so dass ich mich bei der Controlle von dem wirklichen Vorhandensein der Ameisensäure durch verschiedene Versuche überzeugen konnte.

Nachdem diese Thatsache festgestellt war, entstand natürlich gleich die Frage, ob man das Auftreten der Ameisensäure einzig und allein durch einen Zersetzungsprocess von Cyankalium erklären könne, oder ob sich die Bildung der Ameisensäure einfach auf den Fäulnissprocess animalischer Stoffe zurückführen lasse.

Um mir nun, wenn möglich, ein Urtheil bilden zu können, unternahm ich folgenden Versuch:

In einen Glaskolben wurden 300 Grm. Fleisch, 400 CC. Wasser und 2,378 Grm. Cyankalium gegeben und diese Masse während 18 Monaten sich selbst überlassen. Es traten alle Erscheinungen einer Fäulniss ein, zumal ein überaus widerlicher Geruch, und als schliesslich ein Theil der Flüssigkeit mit Weinsäure destillirt wurde, so konnte im Destillat noch Blausäure neben Buttersäure nachgewiesen werden, doch von Ameisensäure waren auch nicht Spuren aufzufinden.

Dieses Resultat widersprach direct den Schlüssen, die in den Untersuchungsacten niedergelegt waren.

Dieses Factum nun, in Verbindung mit den Thatsachen aus dem ersten mitgetheilten Vergiftungsfall, veranlassten mich noch zu einigen Versuchen, doch zuvor muss ich erst die Thatsachen genau in Erwägung ziehen, die uns von verschiedenen Fachmännern der Wissenschaft mitgetheilt worden sind.

Einen solchen kurzen Ueberblick auch hier wiederzugeben, halte ich für gerechtfertigt, da derselbe gleichsam unser gegenwärtiges Wissen auf diesem Gebiete bezeichnet und zugleich darauf hinweist, was noch zu thun übrig ist.

Lehmann*) theilte im Jahre 1853 mit, dass sich weder Blausäure, noch irgend eine Cyanverbindung im Organismus vorfinde und auch sich nicht beim freiwilligen Act der Zersetzung irgend welcher thierischer Substanzen in- oder ausserhalb des Organismus bilden könne. Die einzige Ausnahme hiervon bilden die kleinen Spuren von Rhodankalium, die man beständig im Speichel antreffen kann, doch nie mehr als 0,0046 bis 0,0089 Proc.

In demselben Jahre veröffentlichte Dugald Campbell**) einige Beobachtungen über das Vorkommen von Ameisensäure in verschiedenen Flüssigkeiten des menschlichen Organismus, nämlich:

1) In dem Erbrochenen eines männlichen oder weiblichen phtisischen Patienten, welches von hochgelber Farbe, stark sauer war und den Geruch nach saurem Brod besass;
2) In dem Erbrochenen eines 10jährigen Knaben, der am Keuchhusten litt. Die Masse war dunkler und nicht so sauer;
3) In dem Erbrochenen mehrerer sonst gesunder Personen, bei denen nicht durch Arzneien Erbrechen erregt war;
4) Im Urin und im Blut von Phtisischen;
5) Im Blute einer Frau, die an Blutandrang zum Kopfe hin litt.

Wenden wir uns jetzt zu den Angaben des Dr. Dragendorff***), so müssen wir seine eigenen Worte wiedergeben: «Ist der Körper eines während der letzten Lebensmomente nicht Beobachteten erst dann zur Section gelangt, wenn bereits die Fäulniss eingetreten, dann wird es meistens unmöglich sein, die stattgefundene Vergiftung mit Blausäure nachzuweisen. Es ist diese Säure eine sehr unbeständige Substanz, die namentlich in verdünnter wässeriger Lösung und bei gleichzeitiger Gegenwart anderer organischer Stoffe schnell zersetzt wird. Selbst Fälle, wo in der Leiche wenige Stunden nach dem Tode bereits kein Gift mehr vorgefunden wird, kommen vor, wenn man auch andererseits mitunter länger als erwartet werden könnte, selbst nach mehreren Tagen nach dem Tode, das Gift constatirt hat. Jedenfalls liegt kein Grund vor, auch wenn schon 14 Tage nach dem Tode verstrichen wären, eine Prüfung auf Blausäure zu unterlassen, und dies namentlich deshalb, weil auch die

---

*) Lehmann, Lehrbuch der physiologischen Chemie. 2. Aufl. 1853. I. 418.
**) Journ. f. prakt. Chemie 1853, 60, 255 und 1854, 61, 250.
***) Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften. Petersburg 1868, Seite 363.

giftigen Cyanüre in gleicher Weise wie die Blausäure nachgewiesen werden, diese aber grössere Beständigkeit als die freie Säure besitzen. Mir ist es möglich gewesen, in einer menschlichen Leiche 8 Tage nach dem Tode, nachdem sie bereits mehrere Tage beerdigt gewesen (allerdings im Winter), Vergiftung mit einer cyanhaltigen Substanz (wahrscheinlich Cyankalium) darzuthun. Im Magen eines Hundes, der mit Cyankalium vergiftet worden, konnte dasselbe noch, nachdem der Magen während der Sommerzeit vier Wochen lang bei mir im Laboratorium gestanden hatte, nachgewiesen werden.

Ist einmal die Blausäure zersetzt, dann ist es für den Chemiker unmöglich, etwas zum Nachweis der geschehenen Vergiftung beizutragen. Die Zersetzungsprodukte, die bei dieser Gelegenheit entstehen (ameisensaures Ammon und dergl.) sind nicht dazu geeignet die vorherige Anwesenheit des Giftes zu beweisen, da sie auch aus anderen Bestandtheilen organischer Wesen durch Fäulniss hervorgehen können. Auch dann, wenn eingeathmete Blausäuredämpfe den Tod herbeigeführt haben, wird der Chemiker sie im Körper kaum wieder erkennen können (allenfalls kann er sie im Blute aufsuchen).

Sehr oft ist behauptet worden, dass sich Blausäure unter den normalen Zersetzungsprodukten, die bei der Fäulniss thierischer Stoffe gebildet werden, befände oder dass sie bei gewissen pathologischen Processen im Körper (Typhus, Cholera etc.) entstehen könne. Diese Behauptung ist durchaus noch nicht genügend bewiesen. Taylor behauptet, dass er die Bestände ausserordentlich vieler Mägen in den verschiedensten Stadien der Zersetzung geprüft und niemals Blausäure habe darthun können. Eine andere Frage ist die, ob nicht bei den Manipulationen, denen man zwecks Nachweises der Blausäure das Untersuchungsobject unterwirft, die Säure durch Zersetzung anderer normaler Körperbestandtheile entstehen könne.»

Von besonderer Bedeutung für die praktischen Untersuchungen auf Blausäure, waren die Beobachtungen, die uns Buchner*) aus seinen Erfahrungen bei Gelegenheit des bekannten Vergiftungsfalls der Gräfin Chorinsky-Ledske am 21. November 1867 mittheilte. Er war nämlich im Stande die Gegenwart von Blausäure nicht nur im Mageninhalt noch am neunten Tage nach der Vergiftung nachzuweisen, sondern auch später, ja noch nach Wochen in einigen alten Blutflecken auf Kleidungs-

*) Journ. f. prakt. Chem. 1868, **104**, 338.

stücken und auf dem Fussboden. — Bei diesen Untersuchungen prüfte Buchner die verschiedenen Reactionen auf Blausäure und kam zum Schluss, dass die von Liebig im Jahre 1847 vorgeschlagene Methode unstreitig die empfindlichste sei. Nur die Reaction nach Schönbein mit Wasserstoffhyperoxyd konnte ihr gleich gestellt werden, ja sie sogar unter günstigen Umständen übertreffen, doch dieses hängt einzig und allein vom Zustande des Blutes ab. Sowie nämlich das Blut schon bestimmte Stufen der freiwilligen Zersetzung erreicht hat, lässt sich die Reaction, die ja in einer Farbenveränderung besteht, nicht mehr erkennen. In solchen Fällen kann man aber immer noch die Gegenwart von Blausäure im Blut unter Anwendung der anderen Reactionen nachweisen. — Schliesslich verdient noch besonders hervorgehoben zu werden, dass das Blut aus der Leiche eine hellkirschrothe Farbe zeigte, sehr langsam gerann und selbst noch am fünften Tage keine Anzeichen von Fäulniss durch den Geruch zu erkennen waren; ferner noch, dass die meisten rothen Blutkörperchen zerstört waren.

An diese Arbeiten schliessen sich nun die Untersuchungen von Schönbein*) und die von Preyer**) an.

Schönbein's erste Arbeit erschien schon 1867, während die letzte erst nach seinem Tode 1869 dem wissenschaftlichen Publikum übergeben wurde.

Preyer's schöne Arbeiten über die Blausäure sind bekannt. Am Ende des zweiten Theils seiner Schrift behandelt er in einem besonderen Capitel den Nachweis der Blausäure im Blut bei Vergiftungen durch Einathmung gasförmiger Blausäure, und zwar unter Anwendung der von Schönbein vorgeschlagenen Reaction mit Guajaktinktur. Diese Reaction wurde zuerst durch Pagenstecher in Vorschlag gebracht, indem er mittheilte, dass eine blausäurehaltige Guajaktinktur auf Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eine tiefblaue Farbe annehme. Eine Erklärung dieser Thatsache konnte er nicht geben, aber die grosse Empfindlichkeit der Reaction hob er hervor. Schönbein nun fand in dieser Reaction ein schlagendes Beispiel für die Erscheinungen des beweglichen Sauerstoffs, und dieser Grund veranlasste ihn, diese Reaction weiter zu verfolgen und auszuarbeiten. Die theoretischen Ansichten Schön-

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868, 394. — Journ. f. prakt. Chem. 1869, **106**, 263.

**) W. Preyer, Die Blausäure. 1. Theil 1868. 2. Theil 1870.

bein's verfolgen wir hier nicht weiter, das würde uns zu weit führen und zumal noch, da ich bei einer anderen Gelegenheit gerade auf diesen Gegenstand näher einzugehen gedenke. Hier haben wir es vor Allem nur mit dem Factum zu thun und nach Schönbein verfährt man in folgender Weise.

Filtrirpapier wird mit einer frisch bereiteten Guajaktinktur (1 Proc. Harz) getränkt, getrocknet und dann mit einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wieder getränkt. Bringt man ein solches Papier in eine Atmosphäre, die auch nur Spuren gasförmiger Blausäure enthält, so färbt es sich in wenigen Augenblicken mit stark blauer Farbe. Hat man dagegen das Vorhandensein von Blausäure in einer Flüssigkeit nachzuweisen, so gibt man zur Flüssigkeit erst ein wenig von der Guajaktinktur und dann von der Kupfervitriollösung, worauf im Fall eines Vorhandenseins von Blausäure die Lösung augenblicklich eine blaue Färbung annimmt.

Preyer, indem er diese Reaction mit den anderen vergleicht, gibt ihr unbedingt den Vorzug, indem man mit Hülfe derselben sogar noch $^1/_{12000000}$ Blausäure nachweisen kann. Nur muss man bei Anwendung dieser Reaction nicht ausser Acht lassen, dass auch noch andere Körper eine ähnliche Erscheinung hervorrufen, so z. B. Salpetersäure, salpetrige Säure, Salzsäure, Chlor, Jod, Brom, Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure, Chromsäure, saures chromsaures Kali und andere Verbindungen.

Nach Preyer ist es durchaus nicht erforderlich eine frisch bereitete Guajaktinktur anzuwenden, indem er zu seinen vielen Versuchen eine Tinktur benutzt hat, die länger als 3 Jahre unter beständigem Einfluss des Lichts und der Luft gestanden hatte.

Gestützt auf seine Versuche mit Kaninchen kam Preyer zu dem wichtigen Schluss, dass in allen Fällen, wo eine Vergiftung mit gasförmiger Blausäure stattgefunden, unmittelbar nach dem Tode die Blausäure im Blut nachzuweisen sei.

Dieses wichtige Resultat verliert leider gleich viel von seiner Bedeutung durch die folgenden Worte von Preyer: »Es ist immer noch nicht mit hinreichender Genauigkeit dargethan, dass ein Theil des normalen oder des erkrankten Organismus präformirte oder durch Verwesung entstandene Blausäure enthält. Nur der Mundspeichel gibt die beschriebene Blausäurereaction.«

Auf diese angeführten Thatsachen hin, können wir uns auf der einen Seite nicht genug freuen über die Schärfe und Genauigkeit, mit der selbst

die kleinsten Spuren von Blausäure nachgewiesen werden können, — hierin liegt ein grosser Triumph der Wissenschaft. Auf der anderen Seite dürfen wir uns nicht die Thatsache verschweigen, dass trotz der so empfindlichen Reaction auf Blausäure, die wichtige Frage doch noch nicht zur endgültigen Entscheidung gebracht worden ist, nämlich ob sich Blausäure durch den Fäulnissprocess thierischer Substanzen bilden kann und ob sich Blausäure im menschlichen Körper im gesunden oder im kranken Zustande antreffen lässt. Diese kurz hingeworfenen Fragen verdienen beachtet zu werden, und in denselben eröffnet sich ein grosses Feld für neue Untersuchungen.

Kehren wir jetzt wieder zur Reaction mit Guajaktinktur zurück, so war es mir von Wichtigkeit selbst einige Versuche auszuführen und zu diesen benutzte ich eine alte Lösung von 1 Proc. Guajak in Alkohol, der 10 Tropfen einer verdünnten Kupfervitriollösung hinzugefügt waren. Zur Abscheidung der Blausäure wird die zu untersuchende Flüssigkeit bis zur sauren Reaction mit Weinsäure oder nach Preyer mit Schwefelsäure versetzt und dann der Destillation unterworfen. Die Anwendung dieser Säuren suchte ich zu umgehen und erreichte dieses vollständig unter Anwendung eines Stromes von reiner Kohlensäure, hierbei mich auf die bekannte Thatsache stützend, dass Kohlensäure nur einfache Cyanverbindungen nicht aber Rhodanverbindungen zersetzt und dass umgekehrt kohlensaure Salze durch Blausäure nicht zerlegt werden unter Ausscheidung von Kohlensäure.

Zur Darstellung der Kohlensäure benutzte ich reinen weissen Marmor und verdünnte Salzsäure. Die freie Kohlensäure wurde zuerst durch 2 aufeinander folgende Lösungen von kohlensaurem Natron, dann noch über Bimsstein geleitet und erst hierauf gelangte sie in die Flüssigkeit, die auf Blausäure geprüft werden sollte. Wurde nun gleichzeitig mit dem Durchlassen von Kohlensäure die Lösung auch langsam erwärmt, so verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen auch die Blausäure und verdichtete sich in der abgekühlten Vorlage. Hatte die zu prüfende Flüssigkeit eine sauere Reaction, so wurde vor dem Einleiten von Kohlensäure erst so viel einer verdünnten Kalilösung hinzugefügt, dass die Lösung eine deutlich alkalische Reaction zeigte.

Mit dem so unter gleichzeitiger Anwendung eines langsamen Stromes von Kohlensäure und von Wärme erhaltenen Destillate konnten dann die verschiedenen Reactionsversuche zum Nachweis der Blausäure vorgenommen werden, und zwar:

1) mit Silberlösung auf Cyansilber,
2) Berlinerblaureaction,
3) Rhodanreaction,
4) Guajak-Kupfer-Reaction.

Die 3 ersten Reactionen sind allgemein bekannt und schon oben erwähnt worden. In Bezug der 4. haben wir nur noch einmal besonders hervorzuheben, dass dieselbe Farbenerscheinung auch durch eine grosse Reihe anderer Körper hervorgerufen wird, und zwar von Körpern, die durchaus nicht einer bestimmten Klasse angehören, und deswegen kann man, meiner Ansicht nach, diese Reaction nur in Verbindung mit den anderen benutzen.

Immer bleibt die Hauptreaction die Darstellung von Schwefelcyanammonium und das Verhalten dieser Lösung zu Eisenchlorid. In Bezug dieser Reaction haben wir aber noch folgende Thatsachen hinzuzufügen.

Wenn eine Lösung von Rhodankalium mit Salmiak destillirt wird, so erhält man ein farbloses Destillat, in dem augenblicklich mit Eisenchlorid die Gegenwart von Schwefelcyanwasserstoffsäure und mit Hülfe des Nessler'schen Reagens das Vorhandensein von Ammoniak dargethan werden kann. Folglich ist nicht allein, wie schon oben belegt worden war, die Schwefelcyanwasserstoffsäure flüchtig, sondern ebenso auch das Rhodanammonium. Hiernach folgt, dass, wenn man in einem Destillate Spuren von Blausäure als Rhodanverbindung mit Eisenchlorid nachweisen will, das Destillat nicht allein mit einigen Tropfen von Schwefelammonium versetzt werden muss, sondern dass man gleich noch einige Tropfen Kalilösung oder unmittelbar einige Tropfen einer verdünnten Schwefelkalium-Lösung hinzusetzen muss. Alsdann kann man das Abdampfen des Destillats ohne alle Gefahr vor Verlust an Blausäure vornehmen.*) Als Beleg mögen folgende Versuche dienen.

Eine verdünnte Lösung von Rhodankalium wurde nach einem Zusatz von Salmiak destillirt. Im Destillate waren gleich Spuren von Schwefelcyanwasserstoffsäure und von Ammoniak nachzuweisen. Der Rest des Destillats wurde auf 4 kleine Porzellanschälchen gleichmässig vertheilt. In 2 Schälchen wurden darauf noch je 2 Tropfen einer verdünnten Kali-Lösung (1 : 100) gegeben und nun der Inhalt der 4 Schälchen im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Der Rückstand eines jeden Schälchens wurde in 2 Tropfen Wasser aufgelöst, dann, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Eisenchloridlösung geprüft. Hierbei trat in den beiden Schälchen,

*) Vergl. hierzu Almén, diese Zeitschr. 11. 360. R. F.

die kleinsten Spuren von Blausäure nachgewiesen werden können, — hierin liegt ein grosser Triumph der Wissenschaft. Auf der anderen Seite dürfen wir uns nicht die Thatsache verschweigen, dass trotz der so empfindlichen Reaction auf Blausäure, die wichtige Frage doch noch nicht zur endgültigen Entscheidung gebracht worden ist, nämlich ob sich Blausäure durch den Fäulnissprocess thierischer Substanzen bilden kann und ob sich Blausäure im menschlichen Körper im gesunden oder im kranken Zustande antreffen lässt. Diese kurz hingeworfenen Fragen verdienen beachtet zu werden, und in denselben eröffnet sich ein grosses Feld für neue Untersuchungen.

Kehren wir jetzt wieder zur Reaction mit Guajaktinktur zurück, so war es mir von Wichtigkeit selbst einige Versuche auszuführen und zu diesen benutzte ich eine alte Lösung von 1 Proc. Guajak in Alkohol, der 10 Tropfen einer verdünnten Kupfervitriollösung hinzugefügt waren. Zur Abscheidung der Blausäure wird die zu untersuchende Flüssigkeit bis zur sauren Reaction mit Weinsäure oder nach Preyer mit Schwefelsäure versetzt und dann der Destillation unterworfen. Die Anwendung dieser Säuren suchte ich zu umgehen und erreichte dieses vollständig unter Anwendung eines Stromes von reiner Kohlensäure, hierbei mich auf die bekannte Thatsache stützend, dass Kohlensäure nur einfache Cyanverbindungen nicht aber Rhodanverbindungen zersetzt und dass umgekehrt kohlensaure Salze durch Blausäure nicht zerlegt werden unter Ausscheidung von Kohlensäure.

Zur Darstellung der Kohlensäure benutzte ich reinen weissen Marmor und verdünnte Salzsäure. Die freie Kohlensäure wurde zuerst durch 2 aufeinander folgende Lösungen von kohlensaurem Natron, dann noch über Bimsstein geleitet und erst hierauf gelangte sie in die Flüssigkeit, die auf Blausäure geprüft werden sollte. Wurde nun gleichzeitig mit dem Durchlassen von Kohlensäure die Lösung auch langsam erwärmt, so verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen auch die Blausäure und verdichtete sich in der abgekühlten Vorlage. Hatte die zu prüfende Flüssigkeit eine sauere Reaction. so wurde vor dem Einleiten von Kohlensäure erst so viel einer verdünnten Kalilösung hinzugefügt, dass die Lösung eine deutlich alkalische Reaction zeigte.

Mit dem so unter gleichzeitiger Anwendung eines langsamen Stromes von Kohlensäure und von Wärme erhaltenen Destillate konnten dann die verschiedenen Reactionsversuche zum Nachweis der Blausäure vorgenommen werden, und zwar:

1) mit Silberlösung auf Cyansilber,
2) Berlinerblaureaction,
3) Rhodanreaction,
4) Guajak-Kupfer-Reaction.

Die 3 ersten Reactionen sind allgemein bekannt und schon oben erwähnt worden. In Bezug der 4. haben wir nur noch einmal besonders hervorzuheben, dass dieselbe Farbenerscheinung auch durch eine grosse Reihe anderer Körper hervorgerufen wird, und zwar von Körpern, die durchaus nicht einer bestimmten Klasse angehören, und deswegen kann man, meiner Ansicht nach, diese Reaction nur in Verbindung mit den anderen benutzen.

Immer bleibt die Hauptreaction die Darstellung von Schwefelcyanammonium und das Verhalten dieser Lösung zu Eisenchlorid. In Bezug dieser Reaction haben wir aber noch folgende Thatsachen hinzuzufügen.

Wenn eine Lösung von Rhodankalium mit Salmiak destillirt wird, so erhält man ein farbloses Destillat, in dem augenblicklich mit Eisenchlorid die Gegenwart von Schwefelcyanwasserstoffsäure und mit Hülfe des Nessler'schen Reagens das Vorhandensein von Ammoniak dargethan werden kann. Folglich ist nicht allein, wie schon oben belegt worden war, die Schwefelcyanwasserstoffsäure flüchtig, sondern ebenso auch das Rhodanammonium. Hiernach folgt, dass, wenn man in einem Destillate Spuren von Blausäure als Rhodanverbindung mit Eisenchlorid nachweisen will, das Destillat nicht allein mit einigen Tropfen von Schwefelammonium versetzt werden muss, sondern dass man gleich noch einige Tropfen Kalilösung oder unmittelbar einige Tropfen einer verdünnten Schwefelkalium-Lösung hinzusetzen muss. Alsdann kann man das Abdampfen des Destillats ohne alle Gefahr vor Verlust an Blausäure vornehmen.*) Als Beleg mögen folgende Versuche dienen.

Eine verdünnte Lösung von Rhodankalium wurde nach einem Zusatz von Salmiak destillirt. Im Destillate waren gleich Spuren von Schwefelcyanwasserstoffsäure und von Ammoniak nachzuweisen. Der Rest des Destillats wurde auf 4 kleine Porzellanschälchen gleichmässig vertheilt. In 2 Schälchen wurden darauf noch je 2 Tropfen einer verdünnten Kali-Lösung (1 : 100) gegeben und nun der Inhalt der 4 Schälchen im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Der Rückstand eines jeden Schälchens wurde in 2 Tropfen Wasser aufgelöst, dann, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Eisenchloridlösung geprüft. Hierbei trat in den beiden Schälchen,

*) Vergl. hierzu Almén, diese Zeitschr. 11. 360. R. F.

die mit Kali behandelt waren, die Reaction unvergleichlich viel stärker ein, als in den beiden anderen Schälchen.

In einem anderen Versuche wurden 100 CC. Wasser mit einem Gehalt von 0,00725 Grm. Rhodankalium unter Zusatz von Salmiak destillirt, und gleich die ersten übergehenden Tropfen gaben in ausgezeichnetster Weise die Guajak-Kupfer-Reaction, während, um die Rhodaneisen-Reaction eintreten zu lassen, erst eine Concentrirung des Destillats erforderlich war.

Der Rest des Destillats wurde in zwei Theile getheilt und der eine unter Zusatz von einigen Tropfen Aetzkalilösung, der andere wie er war im Wasserbade concentrirt und schliesslich die beiden unbedeutenden Rückstände wieder in bekannter Weise mit Eisenchloridlösung geprüft, wobei im Versuche mit Aetzkali eine ungemein starke Reaction erfolgte, während im anderen Versuch nur eine unbedeutende Färbung sich einstellte.

Diese Versuche sind zu verschiedenen Zeiten mit demselben Erfolge wiederholt worden, und auf diese Resultate hin gebe ich der Reaction auf Rhodankalium unbedingt den Vorzug allen anderen Reactionen gegenüber, um, wo es auch sei, Blausäure nachzuweisen, natürlich unter Anwendung von Kalilösung beim Abdampfen des Destillats.

Bei aller Empfindlichkeit der Guajak-Kupfer-Reaction ist sie doch nur mit Vorsicht zu benutzen, zumal da dieselbe Farbenerscheinung auch durch so viele andere Substanzen hervorgerufen wird, und unter diesen stehen oben an das Ammoniak mit seinen verschiedenen Salzen. Hierfür möchte ich als Beleg noch aufführen, dass Wasser mit 0,0003 Proc. Chlorammonium noch auf's Deutlichste eine Guajak - Kupfer - Lösung bläut. Ferner dass, wenn man eine verdünnte Lösung von Cyankalium in Wasser unter Einwirkung von Kohlensäure in der oben angegebenen Weise destillirt, ein Destillat erhalten wird, das augenblicklich eine starke Reaction mit Guajak-Kupfer-Lösung gibt. Prüft man aber gleichzeitig einen Theil des Destillates mit dem Nessler'schen Reagens, so erhält man unverzüglich eine starke Trübung als Anzeichen der Gegenwart von Ammoniak. Hiernach könnte man dann geneigt sein, die Guajak-Kupfer-Reaction vom Gehalt an Ammoniak abzuleiten. Um dieses zu entscheiden, wurde der Rest des Destillats einer neuen Destillation unter Zusatz einiger Tropfen Weinsäure unterworfen. Die so erhaltene Flüssigkeit gab gleich die Guajak-Kupfer-Reaction, nur schwächer; mit dem Nessler'schen Reagens nahm die Lösung nur eine gelbe Farbe an. Als aber nach 24 Stunden der Rest des Destillats wieder auf Ammoniak geprüft wurde, so erfolgte augenblicklich eine starke Trübung.

Vorliegende Untersuchungen und Versuche aus den Jahren 1868—70 wurden im Februar vorigen Jahres der hiesigen Kaiserlichen medicinischen Gesellschaft vorgelegt und hoffentlich komme ich in den nächsten Zeiten dazu, dieselben wieder aufzunehmen.

Tiflis, 19. Januar 1873.

Ueber die Nachweisung des Traubenzuckers neben Dextrin und verwandten Körpern.

Von

C. Barfoed.

Bei einer Untersuchung über die Gährungsfähigkeit des Dextrins, die ich vor längerer Zeit vornahm und vor Kurzem im Journal für praktische Chemie (1872, Bd. 6) mitgetheilt habe, kam es mir besonders darauf an, die Reinheit des dazu dargestellten Dextrins in Bezug auf Traubenzucker mit vollkommener Sicherheit prüfen zu können. Dazu reichten mir die gewöhnlichen Methoden nicht aus, und ich suchte darum nach einem Prüfungsmittel, wodurch eine geringe Menge Zucker sich neben viel Dextrin leicht und sicher nachweisen liesse.

Es gelang mir in einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, und besonders in einer solchen, die mit ganz wenig freier Essigsäure versetzt ist, das gewünschte Mittel zu finden.

a) Mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd gibt eine Auflösung von Traubenzucker nämlich durch Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einen rothen Niederschlag von reducirtem Kupferoxydul. — Eine Auflösung von reinem Dextrin *) hält sich dagegen mehrere Tage klar und unverändert bei derselben Temperatur. Beim Kochen tritt eine geringe Reduction ein; Erwärmung darf daher nicht stattfinden.

b) Mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd, die mit ein wenig freier Essigsäure versetzt ist, gibt eine Auflösung von Traubenzucker nach kurzem Kochen und darauf folgendem Stehen eben-

*) D. h. rein in allen Beziehungen. Bereitet aus Stärke und Malz enthält es nämlich u. a. Phosphorsäure und gibt, wenn es nicht besonders dafür gereinigt ist (siehe die oben citirte Abhandlung), immer eine Trübung von phosphorsaurem Kupferoxyd.

es kommt etwas auf die Menge der zugesetzten Stoffe an), die aber bei einer grösseren Concentration nach Verlauf einiger Stunden einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul abzusetzen anfängt und damit mehrere Tage fortdauert, bis sie einen gewissen Verdünnungsgrad erreicht hat. Bei Erwärmung bis gegen Kochen gibt die Mischung, selbst wenn sie in der Kälte sich hielt, gleich oder recht bald einen rothgelben oder rothen Niederschlag. Auf ähnliche Weise verhält sich eine Mischung von Dextrin und Fehling's Lösung, doch so, dass sie sowohl in der Kälte wie in der Wärme schneller und bei grösserer Verdünnung als jene reducirt wird. So geben z. B. 5 CC. von einer Dextrinlösung, die nur 1 per Mille, ja selbst nur $^1/_{10}$ per Mille Dextrin enthält, mit 6 bis 8 Tropfen von Fehling's Lösung nach Kochen und kurzem Stehen deutliche Reduction.«

Von mehreren Versuchsreihen, auf welche ich diese Reduction stütze, werde ich hier eine anführen. Das dazu angewandte Dextrin war auf die in meiner oben genannten Abhandlung erwähnte Art gereinigt. Die Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds enthielt von diesem Salze dieselbe Menge wie die Fehling'sche Lösung (34,632 Grm. im Liter), und die letztere war nach der gewöhnlichen Vorschrift und ganz frisch bereitet. Sämmtliche Versuche wurden gleichzeitig angestellt und alle Proben standen in halbgefüllten, verkorkten Gläsern bei gewöhnlicher Temperatur und unter vollem Abschluss des Lichts. Wo eine Reduction stattgefunden hatte, wurde die Flüssigkeit klar abgegossen und wieder hingestellt.

I. Lösung von 1 Theil Dextrin in 15 Theilen Wasser.

a) 5 CC. Lösung + 40 Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd + 40 Tropfen Natron (1,1).

Nach 24 Stunden: Sehr ansehnliche Reduction.
« 48 « Ansehnliche «
« 72 « Recht ansehnliche «
« 96 « Deutliche «
« 144 « Sehr schwache «
« 168 « Gerade sichtbare «

b) 5 CC. Lösung + 40 Tropfen Fehling'sche Lösung.

Nach 24 Stunden: Sehr starke Reduction.
« 48 « Starke «
« 72 « Recht starke «

Nach 96 Stunden: Recht ansehnliche Reduction.
« 144 « Schwache «
« 168 « Aeusserst schwache «

II. Lösung von 1 Theil Dextrin in 30 Theilen Wasser.

c) 5 CC. Lösung + 20 Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd + 20 Tropfen Natron.

Nach 24 Stunden: Deutliche Reduction.
« 48 « « «
« 72 « Schwache «
« 96 « Aeusserst schwache Reduction.
« 144 « Beinahe verschwindende «
« 168 « Keine «

d) 5 CC. Lösung + 20 Tropfen Fehling'sche Lösung.

Nach 24 Stunden: Starke Reduction.
« 48 « Recht starke Reduction.
« 72 « Recht starke «
« 96 « Schwache «
« 144 « Aeusserst schwache «
« 168 « Keine «

III. Lösung von 1 Theil Dextrin in 60 Theilen Wasser.

e) 5 CC. Lösung + 10 Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd + 10 Tropfen Natron.

Nach 24 Stunden: Sehr schwache Reduction.
« 48 « Keine «
« 72 « Aeusserst schwache «
« 96 « « « «
« 144 « Keine «
« 168 « « «

f) 5 CC. Lösung + 10 Tropfen Fehling'sche Lösung.

Nach 24 Stunden: Deutliche Reduction.
« 48 « « «
« 72 « Schwache «
« 96 « « «
« 144 « Beinahe verschwindende Reduction.
« 168 « Keine «

IV. Lösung von 1 Theil Dextrin in 120 Theilen Wasser.

g) 5 CC. Lösung + 5 Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd + 5 Tropfen Natron.

Nach	24	Stunden:	Keine	Reduction.
«	48	«	«	«
«	72	«	«	«
«	96	«	«	«
«	144	«	«	«
«	168	«	«	«

h) 5 CC. Lösung + 5 Tropfen Fehling'sche Lösung.

Nach	24	Stunden:	Deutliche	Reduction.
«	48	«	Sehr schwache	«
«	72	«	Aeusserst schwache	Reduction.
«	96	«	Keine	«
«	144	»	«	«
«	168	«	«	«

Alle Mischungen waren nach Verlauf der 168 Stunden noch gefärbt, a, c, e und g blau, b, d, f und h grünlich.

Kopenhagen, Januar 1873.

Eine Schwefelbestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit.

Von

A. Sauer.

(Hierzu Fig. 1—3 auf Tafel I.)

Theils die mehr oder minder grosse Umständlichkeit und Unsicherheit, theils die fast nie zu vermeidenden Verluste, mit denen die seither gebräuchlichen Schwefelbestimmungsmethoden (wie Oxydation in zugeschmolzenen Röhren oder Verpuffung mit Nitraten etc.) verknüpft sind, liessen mich die Auffindung einer leicht und schnell ausführbaren und dabei genauen Methode anstreben, welche namentlich für die mir oft wiederkehrenden Steinkohlen- und Coaksuntersuchungen Anwendung finden sollte. Meine Methode besteht im Princip einfach in:

Verbrennen im Sauerstoffstrom und Auffangen der gebildeten schwefligen Säure in bromhaltiger Salzsäure.

Die letztere wird nach Beendigung der Verbrennung in ein Becherglas gespült, mit Chlorbaryum versetzt und zur Austreibung des über-

schüssigen Broms erhitzt etc. Die Ausführung der Verbrennung gestaltet sich sehr einfach bei Substanzen, die beim Erhitzen wenig Dämpfe und namentlich keinen Schwefel ausgeben, wie z. B. bei Coaks.

Man gebraucht hierzu ein an dem einen Ende rechtwinkelig gebogenes und ausgezogenes, etwa 60 bis 80 Centimeter langes Verbrennungsrohr, wie Fig. 1 zeigt. Dieses Rohr kommt in den Verbrennungsofen zu liegen. Die in einem Porzellanschiffchen abgewogene Substanz bringt man ungefähr in die Mitte der Röhre bei b, leitet einen Strom gereinigten Sauerstoffgases darüber und erhitzt dann die Röhre, während man Sauerstoff durchleitet, an der Stelle wo das Schiffchen liegt zum Glühen. Nachdem die Substanz verbrannt ist, treibt man möglicherweise condensirte Flüssigkeit in den Absorptionsapparat c und verdrängt den gasförmigen Inhalt schliesslich durch den Sauerstoffstrom oder einen Luftstrom.

Die im Porzellanschiffchen verbleibende Asche, welche bei dieser Gelegenheit bestimmt werden kann, wird zur Bestimmung der darin enthaltenen Sulfate direct mit Salzsäure behandelt, wenn nicht allzuviel Eisenoxyd zugegen, andernfalls mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen etc.

Bei Substanzen, welche mit oder ohne Zersetzung flüchtig sind, gestaltet sich die Methode etwas complicirter.

Hierbei wendet man ein an beiden Enden offenes, nicht ganz in der Mitte bis zu 5^{mm} eingeengtes, etwa 85 Centimeter langes Verbrennungsrohr a b c an, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist. Das Porzellanschiffchen mit der Substanz kommt in den längeren Theil der Röhre bei d zu liegen, bei a ist ein einfach und bei c ein doppelt durchbohrter Kork. Durch diesen gehen 2 Röhren, die eine x x geht bis zur eingeengten Stelle, ist hier etwas erweitert und dient zum Hinzuleiten von Sauerstoff, während durch die Röhre y die Verbrennungsgase in die damit verbundenen Absorptionsröhren gelangen. Durch den einfach durchbohrten Kork bei a geht ein Rohr z, welches mit dem Kohlensäureapparat F in Verbindung steht, um die ganze Verbrennungsröhre mit Kohlensäure füllen zu können.*) g g ist ein Gasreinigungsapparat, wie man ihn bei der Elementaranalyse gebraucht und dient zum Reinigen des Sauerstoffs, beziehungsweise der Luft. H ist ein Cylinder, welcher mit Kalkhydrat gefüllt ist und zur Aufnahme der durch den Strom mitgerissenen Bromdämpfe dient. Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, füllt man ihn mit reiner Kohlen-

*) Die beiden punktirten Schläuche bedeuten einen und denselben Schlauch.

säure *), schliesst wenn dies geschehen den Kohlensäureapparat, erhitzt die eingeengte Stelle im Verbrennungsofen zum starken Glühen, leitet nun einen langsamen Sauerstoffstrom durch die Röhre x x, welche an dem Verbrennungsofen befestigt ist, bis zur eingeengten Stelle und erhitzt dann allmählich die Substanz.

Die entweichenden Dämpfe und Gase gelangen, an der glühenden eingeengten Stelle mit Sauerstoff zusammentreffend, zur Verbrennung. Sobald dies geschieht, lässt man eine mehr als genügende Menge Sauerstoff zutreten.

Entweichen keine Gase mehr und hat man den Theil der Röhre a b, von a nach b schreitend zum Glühen gebracht, so leitet man durch die Röhre z wieder Kohlensäure und zwar so lange, als man noch eine Verbrennung an der eingeengten Stelle wahrnimmt. Wenn dies nicht mehr der Fall ist, so leitet man anstatt Kohlensäure Sauerstoff durch und verbrennt den im Schiffchen gebliebenen Rückstand sowie alles unverbrannte noch in der Röhre Haftende. Man sorge dafür, dass die Substanz langsam angewärmt werde, so dass die Entwickelung der Gase nicht zu rasch erfolgt, und sich keine unverbrannten theerartigen Producte in der Röhre zwischen b und c ansammeln. Trotzdem sich ansammelnde Condensationsproducte lassen sich bei genügender Vorsicht zuletzt noch im Sauerstoffstrom verbrennen. Im Uebrigen verfährt man wie bei Coaks angegeben.

Auch zur Schwefelbestimmung im vulkanisirten Kautschuk lässt sich die Methode anwenden, es bleibt jedoch oft im Rückstande Schwefelzink, deshalb nehme man zum Lösen desselben, behufs der Schwefelbestimmung anstatt Salzsäure eine Auflösung von Brom in Salzsäure etc.

Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase kann man dieses Verfahren auch einschlagen, und zwar lässt man, nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, das abgemessene Gasquantum durch die Röhre streichen und verbrennt an der eingeengten glühenden Stelle, wo der Sauerstoff hinzutritt. Am Schlusse leitet man nochmals Kohlensäure durch den Apparat bis das Leuchtgas vollständig verdrängt und verbrannt ist. Bei der Bestimmung des Schwefels in leicht flüchtigen flüssigen Substanzen, wie Schwefelkohlenstoff, wägt man die Substanz in einer kleinen, aus einer 5 bis 6^{mm} weiten Glasröhre gefertigten U-förmigen Röhre, wie Fig. 3 zeigt, ab und zwar indem man dieselbe vorher leer

*) Das Füllen mit Kohlensäure hat den Zweck, die Bildung eines explosiven Gemisches von Luft und den aus den Steinkohlen etc. sich entwickelnden Gasen zu verhindern.

und offen, dann gefüllt und an beiden Enden zugeschmolzen wägt. Den einen Schenkel, welcher in die Röhre hereinragt, mache man sehr schwach, so dass man die Spitze durch einen schiefen Druck in der Verbrennungsröhre abbrechen kann. Am besten gelingt es, wenn man einige Porzellanscherben hinein legt. Wenn die eingeengte Stelle glüht, leitet man Sauerstoff durch die Röhre x x, bricht die Spitze der U-Röhre ab und erwärmt die Flüssigkeit gelinde, so dass sie nur langsam an die glühende Stelle gelangt. Wenn sämmtliche Flüssigkeit aus der U-Röhre getrieben ist, leitet man einen sehr langsamen Kohlensäurestrom durch dieselbe und wenn man keine Verbrennung mehr wahrnimmt, ist die Operation beendet. (Die Spitze der U-Röhre, welche mit dem Kohlensäureapparat in Verbindung steht, breche man, nachdem man den Kohlensäureapparat geöffnet, unter dem Schlauch ab.)

Ausser dem bereits eingangs erwähnten Umstand, dass die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit des Absorptionsapparates frei von allen störenden fixen Bestandtheilen ist, kann ich für meine Methode neben befriedigender Genauigkeit der Resultate, auch verhältnissmässig bequeme und schnelle Ausführbarkeit geltend machen und zwar treten die beiden letzteren Vortheile gewiss in höherem Grade hervor, als bei der in Sillim. Americ. Journ. [3] 4, 90 von W. G. Mixter mitgetheilten Methode.

Auf Mixter's Methode wurde ich erst durch eine kurze Notiz in No. 42 des chem. Centralblattes (v. 16. Octbr. 1872) aufmerksam, und verfehlte ich nicht mir die Originalabhandlung zu verschaffen. Mixter's Methode stimmt im Princip mit der meinigen im Wesentlichen überein. Des ziemlich grossen Umfangs der Abhandlung wegen verzichte ich auf ein eigentliches Referat und zwar um so mehr, als Mixter's Apparat ohne Zeichnung kaum genügend zu erläutern sein dürfte, (was übrigens im Original in Wort und Bild in klarster Weise geschehen ist.) Mixter wendet ebenfalls Sauerstoff und Brom an, beide jedoch gemischt, so zwar, dass er die schwefelhaltige Substanz in einer freihängenden (!) Verbrennungsröhre erhitzt, welche ihrerseits mit einer, Sauerstoff und Bromdampf enthaltenden Flasche communicirt. Der ganze Apparat leidet jedoch an beträchtlicher Schwerfälligkeit und besteht aus nicht weniger als 6 Theilen in Glas, welche wiederum nicht weniger als 6 Dichtungen und 7 Bohrungen erfordern. *)

---

*) Die Mixter'sche Abhandlung wird im Berichte des nächsten Heftes dieser Zeitschrift besprochen werden. R. F.

Zu der offenbar nicht leichten Handhabung dieses sehr complicirten Apparates kommt noch das lästige Ausspülen sämmtlicher Theile am Schlusse der Operation, wodurch obendrein eine unverhältnissmässig grosse Menge Flüssigkeit erhalten wird.

Nachstehend theile ich einige vorläufige Beleganalysen mit.

Substanz.	Angewandte Menge.	Procente flüchtigen Schwefels.	Procente Schwefel in der Asche.
Coaks a)	2,5416 Grm.	0,289	0,237
« b)	1,4292 «	0,306	0,273
Steinkohle a)	1,0180 «	7,780	nicht best.
« b)	1,8463 «	7,68	—
Braunkohle a)	0,6391 «	2,103	0,103
« b)	0,8228 «	2,134	0,098

Auch zur Analyse von Kiesen u. dgl. Verbindungen lässt sich meine Methode, vorläufigen Versuchen zufolge, gut anwenden und behalte ich mir bezügliche Mittheilung darüber vor, dessgleichen Modificationen des Apparates für besondere Fälle.

Chemisches Laboratorium der westfälischen Berggewerkschaftskasse zu Bochum im November 1872.

Ueber die Fällung der Bittererde.

Von

Dr. Mohr.

Bei dem gewöhnlichen Gang der Analyse wird die Bittererde zuletzt nach dem Kalke aus einer ammoniakalischen, durch Salmiak klar gehaltenen, Lösung durch phosphorsaures Natron gefällt. Hierbei entsteht zuerst ein aufgequollener kleisterartiger Niederschlag, der erst durch längeres Stehen in die krystallinische Verbindung von phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak übergeht.

Filtrirt man zu früh, so bildet sich in dem Filtrat noch ferner Niederschlag und man muss von Neuem aufgiessen. Ganz anders stellt sich die Sache, wenn man statt des phosphorsauren Natrons eine Lösung

von phosphorsaurem Natron-Ammoniak, Sal microcosmicum, anwendet. Es entsteht sogleich der krystallinische Niederschlag und die Fällung ist nach wenigen Augenblicken vollständig. Um sich davon zu überzeugen verdünne man eine kleine Menge der vorhandenen sog. Bittererdemixtur mit viel destillirtem Wasser. Von dieser Flüssigkeit fülle man je zwei nebeneinanderstehende Reagensgläser und fälle den Inhalt des einen mit phosphorsaurem Natron, den des anderen mit Sal microcosmicum. Nun verdünne man die erste Mischung noch weiter mit destillirtem Wasser und wiederhole denselben Versuch mit zwei Reagensgläsern. Es tritt sehr bald die Erscheinung ein, dass die Fällung mit phosphorsaurem Natron wie blaue Milch aussieht, während das andere Glas immer einen deutlichen krystallinischen Niederschlag zeigt. Fährt man nun mit der Verdünnung der ersten Lösung fort, so tritt bald der Punkt ein, wo die mit phosphorsaurem Natron versetzte Probe gar keine Trübung mehr zeigt, die andere aber immer einen Niederschlag gibt. Die Fällung der Bittererde ist nun auch augenblicklich vollständig. Es wurde der Versuch gemacht, dass eine kleine Menge Bittererdemixtur mit einer überschüssigen Menge einer Lösung von Sal microcosmicum in einem Glase zusammengebracht, heftig umgeschüttelt und dann unmittelbar auf ein bereits aufgestelltes Filtrum aufgegossen wurde. Die Flüssigkeit lief sehr klar und rasch durch und setzte auch nach längerer Zeit nichts mehr ab. Es geht also daraus das praktische Verfahren hervor, dass man die Bittererde nicht mit phosphorsaurem Natron, sondern mit Sal microcosmicum fällen müsse.

Es muss nun auch der Grund dieser Verschiedenheit des Verhaltens der Bittererde zu den beiden Salzen nachgewiesen werden. Wenn phosphorsaures Natron in eine ammoniakalische Bittererde-Lösung gebracht wird, so entsteht im ersten Augenblick ein Niederschlag von phosphorsaurer Bittererde und erst nach längerer Zeit tritt das Ammoniak in diese Verbindung ein und bildet das krystallinische Doppelsalz. Bringt man eine Lösung von Chlormagnesium mit phosphorsaurem Natron zusammen, so entsteht derselbe kleisterartige, wie eine blaue Milch aussehende, Niederschlag von phosphorsaurer Bittererde.

Es ist also klar, dass im ersten Augenblick das Ammoniak an der Zersetzung gar keinen Antheil nimmt und erst nachher durch Bindung von Wasser in die Verbindung eintritt. Diese Erscheinung steht nicht allein. Wenn man Chlorcalcium mit Ammoniak versetzt und kohlensaures Gas hineinleitet, so entsteht sogleich kein Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Erst nach längerer Zeit, oder durch Erhitzen bis zum

Kochen, bildet sich der Niederschlag. Versetzt man dagegen eine Lösung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammoniak, so entsteht sogleich der Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Es ist also klar, dass die Kohlensäure sich augenblicklich nicht mit dem Ammoniak zu kohlensaurem Ammoniak verbindet, sondern zu dem Körper, den Heinrich Rose als wasserleeres kohlensaures Ammoniak dargestellt und bezeichnet hat. Bringt man kohlensaures und Ammoniakgas, beide wasserfrei, in einem Ballon zusammen, so verdichten sie sich zu einem weissen Körper, der aber kein kohlensaures Ammoniak ist. Dieser Körper löst sich in Wasser, aber diese Lösung fällt nicht Chlorcalcium sogleich, sondern Tage lang bildet sich der Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Es kann sich also das wasserleere kohlensaure Ammoniak in Wasser lösen, ohne Wasser aufzunehmen. Diese Aufnahme findet aber allmählich und lange dauernd (durch Kochen sogleich) statt und damit treten dann auch die Erscheinungen des kohlensauren Ammoniaks ein. Ich hatte schon früher bemerkt, dass bei der Fällung der Bittererde durch phosphorsaures Natron Erhitzung die Bildung des krystallinischen Niederschlages beschleunigt, im Gegensatz zu manchen analytischen Lehrbüchern, welche die kalte Fällung befürworten. Der Grund der raschen Fällung in der Hitze ist mir jetzt klar geworden. Der ganze Unterschied beider Körper liegt also in der Bindung von 1 At. Wasser, welches die Ammoniaksalze von Sauerstoffsäuren immer enthalten. Die Erklärung der modernen Chemie durch Bildung von Carbaminsäure hat keine Grundlage. Im vorliegenden Falle ist das freie Ammoniak der Bittererde-Lösung als wasserleeres Ammoniak NH_3, vorhanden, kann aber in das Doppelsalz nicht anders als wasserhaltig eingehen. Die Verzögerung der Fällung beruht also auf der allmälichen Bindung des Wassers durch das Ammoniak. In dem Sal microcosmicum hat diese Bindung bereits stattgefunden, daher die rasche und vollständige Fällung. Hat man umgekehrt Phosphorsäure durch Bittererdemixtur zu fällen, so ist in vielen Fällen schon von vorn herein die Phosphorsäure an Ammoniak gebunden, wie bei der Fällung des gelösten Molybdänniederschlags, bei der Otto'schen Bestimmung der Phosphorsäure unter Anwendung von Citronensäure. Es entsteht dann sogleich das krystallinische Doppelsalz.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Beiträge zur qualitativen Analyse des Weinlaubs.

Von

C. Neubauer.

Seit Jahren mit der qualitativen Analyse des Weinlaubs beschäftigt, verarbeitete ich im letzten Sommer eine Quantität von ca. 50 Kilogrm. junger Rebtriebe nach folgendem Verfahren, das zu einigen nicht uninteressanten Resultaten führte. — Das im Monat Juni 1872 gesammelte frische Reblaub wurde zerschnitten, mit Wasserzusatz zerquetscht und darauf in einer der Kochhitze nahen Temperatur mit Wasser vollständig erschöpft. Die abcolirte Flüssigkeit klärte sich nach Zusatz von Eiweiss in der Siedehitze vollständig, so dass nach beendigter Coagulation, die sonst so langsam verlaufende Filtration mit grösster Leichtigkeit von Statten ging. Die klare, dunkel weingelb gefärbte Flüssigkeit wurde über Gasöfen verdunstet und nach genügender Concentration längere Zeit zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Es schieden sich hierbei neben ganz bedeutenden Mengen weinsaurer Salze (Weinstein und weinsaurer Kalk) auch geringe Mengen von Gyps aus. Im Mittel von 6 quantitativ mit je 500 Grm. Reblaub ausgeführten Bestimmungen, wurden auf diese Weise durch einfaches Auskrystallisiren 5,5 Grm. roher Weinstein gewonnen; 1 Kilogr. frisches Reblaub liefert also durchschnittlich 11 Grm. Weinstein und da ein Morgen Weinberg, nach meinen Bestimmungen auf dem Neroberge bei Wiesbaden, durchschnittlich 1986 Kilo sog. Gipfeln im Monat August liefert, so beträgt mithin die Weinsteinmenge pro Morgen 21,85 Kilogrm., welche allein in den abgeschnittenen Gipfeln enthalten sind und durch einfaches Auslaugen und Krystallisirenlassen gewonnen werden können.

1. Behandlung der Mutterlauge mit Aether.

Zur weiteren Behandlung wurde die von den Krystallisationen abgegossene Mutterlauge mässig mit Wasser verdünnt und darauf in einer geräumigen Stöpselflasche mit grossen Mengen von Aether (10 bis 12 Pfd.) nach und nach ausgeschüttelt. Bei dieser Operation bildet der Aether mit

der Extractlösung meistens eine emulsionsartige Masse, aus welcher sich der Aether nur sehr langsam und schwierig wieder ausscheidet. Setzt man jedoch der Mischung eine gewisse, durch einen Versuch im Kleinen zuvor annähernd bestimmte Menge von Alkohol zu, so erfolgt sehr bald nahezu vollständige Trennung beider Flüssigkeiten, so dass der Aether jetzt leicht und ziemlich vollständig von der Extractlösung mit einem Heber abgezogen werden kann.

Von der goldgelb gefärbten aetherischen Lösung wird der Aether im Wasserbade abdestillirt und schon während dieser Operation scheiden sich bräunlich gefärbte rhombische Kryställchen als Krystallmehl in ziemlich erheblicher Menge aus. Ich bezeichne diesen Körper mit A.

Ueberlässt man darauf die Mutterlauge in flachen Glasschalen der Selbstverdunstung, so vermehrt sich die Krystallisation bald und neben den eben genannten grösseren, bräunlich gefärbten Krystallen scheidet sich eine eigelbe Masse aus, die aus haarfeinen, gelben mikroskopischen Nadeln besteht, die nicht selten zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Ich bezeichne diesen Körper mit B. Endlich bemerkt man nach längerer Zeit einen dritten Körper, der sich in grösseren runden, aus dickeren Krystallnadeln bestehenden Drusen in ziemlicher Menge ausscheidet und den ich mit C bezeichnen will. Die Gesammtmenge dieser krystallisirten Körper ist jedoch nur sehr gering, im Ganzen wurden aus 50 Kilogrm. frischen Weinlaubs höchstens 1—1,5 Grm. erhalten.

Sämmtliche Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und nachdem die braune Mutterlauge abgelaufen ist, mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen. Behandelt man die Krystallmasse darauf mit starkem kaltem Alkohol, so lösen sich die Krystalle B und C auf, während das sich zuerst ausscheidende bräunliche Krystallmehl in dem Alkohol unlöslich zurückbleibt.

Dieser Körper A ist in Wasser und Alkohol selbst bei der Siedehitze unlöslich und auch Aether nimmt ihn in dieser krystallinischen Form nur spurenweise auf. Die Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat. Beim Erhitzen im Proberöhrchen entwickelten sich sauer reagirende Dämpfe und zurück blieb eine ziemlich feste Kohle, die auf dem Platinblech weiter erhitzt, schliesslich vollständig verbrannte. In verdünnter Natronlauge ist der Körper löslich und scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure wieder krystallinisch aus. Der geringen mir bis jetzt zu Gebote stehenden Menge wegen, habe ich die weitere Untersuchung desselben noch verschoben, bis ich durch die Verarbeitung von

weiteren grösseren Mengen von Reblaub in Besitz einer genügenden Quantität gelangt sein werde.

Versetzt man die tief gelb bis gelbbraun gefärbte alkoholische Lösung, welche von dem Körper A abfiltrirt wurde, mit dem etwa gleichen Volum Wasser, so tritt sehr bald Trübung ein und der Körper B krystallisirt jetzt in feinen mikroskopischen Nadeln und Nadelgruppen massenhaft heraus. Auf dem Filter, am besten mit der Bunsen'schen Pumpe gesammelt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, stellt der Körper in trocknem Zustande eine schön gelbe, glänzende, zusammenhängende, sich in Lappen vom Papier leicht ablösende, aus feinen Krystallnadeln und Nadelgruppen bestehende Masse dar, die sich in Alkohol mit grösster Leichtigkeit löst und aus dieser Lösung durch Wasserzusatz stets wieder krystallinisch gefällt wird. Die concentrirte Lösung des Körpers in Alkohol ist bräunlich, die verdünnte dagegen goldgelb gefärbt, beide reagiren vollständig neutral. Die Prüfung auf Stickstoff ergab ebenfalls ein negatives Resultat. In kaltem Wasser ist der Körper kaum, in heissem auch nur spurenweise löslich. Alkohol löst ihn dagegen leicht, weniger leicht Aether. Beim raschen Erhitzen schmilzt er bei etwa 250° C. und die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bleizucker bewirkt in der alkoholischen Lösung einen orangerothen, dem Goldschwefel nicht unähnlichen Niederschlag. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so färbt sich die Mischung im Moment blutroth, bald tritt Trübung ein und in kürzester Zeit scheidet sich graues metallisches Silber massenhaft aus. Mit derselben Leichtigkeit wird Kupferoxyd reducirt; versetzt man eine alkalische Lösung des Körpers mit einigen Tropfen einer verdünnten Kupfervitriollösung, so scheidet sich beim Erhitzen rothes Kupferoxydul aus. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung eine dunkelgrün bräunliche Färbung. Concentrirte Salpetersäure löst den Körper mit blutrother Farbe, beim Erwärmen erfolgt heftige Oxydation unter Bildung von Oxalsäure. In Alkalien ist der Körper sehr leicht löslich, die Lösungen zeigen je nach der Concentration eine gold- oder braungelbe Farbe. Nach diesen chemischen Eigenschaften, und namentlich nach dem durchaus charakteristischen Verhalten zu Bleizucker wie zu salpetersaurem Silberoxyd, kann der fragliche Körper kein anderer als Quercetin sein.

Die alkoholische Mutterlauge, aus welcher sich das Quercetin ausgeschieden hat, scheidet auf weiteren Zusatz von Wasser grössere kugelförmige Krystalldrusen aus, die aus grösseren und dickeren Krystallen

des Körpers C bestehen. Zu seiner Gewinnung erhitzt man die alkoholische Mutterlauge, aus welcher sich das Quercetin ausgeschieden hat, nachdem dieselbe mit Thierkohle behandelt ist, bis zur Entfernung des Alkohols, filtrirt darauf und überlässt das Filtrat der Ruhe, worauf bald der Körper C in reiner Form herauskrystallisirt. Die grünlich gelben Krystalle desselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter löslich in heissem; die gelben Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In Alkohol löst sich der Körper leicht, schwerer in Aether. Bei ca. 170° C. schmilzt derselbe und die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten harzartig. Die wässerige sowie die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt. Salpetersaures Silberoxyd wird in der alkoholischen Lösung schon in der Kälte reducirt, obgleich ungleich langsamer wie durch das Quercetin und ausserdem tritt die für das Quercetin so überaus charakteristische Rothfärbung beim Zusatz der Silberlösung hier nicht ein. Essigsaures Bleioxyd fällt den Körper in der Form eines gelben, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlags. Versetzt man die kochende wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und erhält längere Zeit bei einer der Siedehitze nahen Temperatur, so scheiden sich bald aus der heissen Flüssigkeit lebhaft gelb gefärbte Krystallnadeln aus, die sich fortwährend vermehren, während gleichzeitig die ursprünglich gelbe Lösung blasser wird und endlich nach dem Erkalten kaum noch einen Stich ins Gelbliche zeigt. Die auf einem Filter gesammelten Krystalle zeigen, nach gründlichem Auswaschen, alle Eigenschaften des Quercetins, die alkoholische Lösung wird jetzt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd blutroth gefärbt und bald beginnt die Ausscheidung von metallischem Silber und ebenso, wie bei einer Lösung von Quercetin, gibt Bleizucker den charakteristischen orangerothen Niederschlag. Befreit man die von dem auskrystallisirten Quercetin abfiltrirte Flüssigkeit von der Schwefelsäure durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und prüft nach genügender Concentration mit Fehling'scher Lösung, so lässt sich der abgespaltene Zucker leicht nachweisen. Es unterliegt mithin wohl keinem Zweifel, dass der Körper C aus Quercitrin besteht.

Die braune Mutterlauge, aus welcher sich der Körper A sowie das Quercetin und Quercitrin ausgeschieden hatten, reagirte stark sauer, sie hatte einen intensiv herben Geschmack und gab mit Leimlösung versetzt eine dicke Fällung. Der Gerbstoff wurde darauf mit eingeweichter Blösse herausgefällt, das Filtrat concentrirt, mit Kalkmilch vorsichtig

neutralisirt und darauf der Ruhe überlassen. Es hatten sich nach längerem Stehen einzelne Krystalle ausgeschieden, die in der Form sowie in ihrem chemischen Verhalten mit dem weinsauren Kalk übereinstimmten. Die erhaltene Menge von weinsaurem Kalk war nur gering und in der That es war ein weiteres Kalksalz in Lösung, welches auf Zusatz von Alkohol in ziemlich erheblicher Menge niederfiel. Die flockige Masse wurde abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und darauf mit geringen Wassermengen in der Wärme behufs der Lösung behandelt. Hierbei löste sich ein Theil, während die grössere Menge zu einer harzartigen Masse zusammenballte, die nach längerem Erwärmen zu einem Krystallpulver zerfiel. So aber verhält sich mit Alkohol aus wässeriger Lösung gefällter äpfelsaurer Kalk, wenn derselbe in der Hitze mit Wasser behandelt wird; ein in jeder Beziehung charakteristisches Verhalten. Der so erhaltene äpfelsaure Kalk wurde darauf in heisser Salpetersäure (1 Th. Salpetersäure 10 Th. Wasser) gelöst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation befördert, wobei bald der saure äpfelsaure Kalk in seinen charakteristischen Krystallen rein herauskrystallisirte und an seinem chemischen Verhalten erkannt werden konnte. Die Ausbeute an äpfelsaurem Kalk war ungleich bedeutender als die an weinsaurem.

Eine noch bedeutendere Menge von Weinlaub habe ich augenblicklich in Arbeit. Ich werde bei dieser mein Augenmerk hauptsächlich auch darauf lenken, ob das von Gorup-Besanez*) in den Blättern des wilden Weines gefundene Brenzcatechin, ebenso wie etwa vorhandene Glycolsäure in der ätherischen Lösung neben den genannten Körpern enthalten sind. Ich hoffe nach Beendigung dieser Arbeit auch genügendes Material des Körpers A, sowie von Quercetin und Quercitrin zu haben um die noch fehlenden Elementaranalysen liefern zu können.

2. Behandlung mit Alkohol und Fällung mit neutralem essigsaurem Blei.

Nachdem das mit Aether ausgeschüttelte Extract zunächst auf dem Wasserbade wieder concentrirt war, wurde dasselbe zur vollständigen Ausfällung mit dem mehrfachen Volum Alkohol versetzt und darauf 24 Stunden der Ruhe überlassen. Die Fällung bestand aus einem braunen amorphen Körper, weinsaurem Kalk, phosphorsaurem Kalk, Gyps und einer nicht unerheblichen Menge einer gummiartigen Masse, die ich

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 159, p. 225.

jedoch vor der Hand nicht weiter untersuchte. Nachdem von dem Filtrat der Alkohol abdestillirt war, wurde dasselbe mit einer genügenden Menge Wasser verdünnt und darauf mit einer Lösung von Bleizucker ausgefällt. Nach 24 Stunden wurde der massenhafte Niederschlag auf mehreren Filtern gesammelt, ausgewaschen, in Wasser suspendirt und darauf durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nachdem das Filtrat von Schwefelwasserstoff durch Erhitzen befreit und darauf ziemlich concentrirt war, wurde dasselbe mit Kalkmilch vorsichtig neutralisirt, wobei ein braungefärbter, ziemlich schleimiger Niederschlag entstand, der nur geringe Mengen von weinsaurem Kalk enthielt. Eine Grün- und dann Braunfärbung beim Zusatz der Kalkmilch, wie sie v. Gorup-Besanez bei der Untersuchung von wilden Weinblättern erhielt und die durch die Anwesenheit von Brenzcatechin verursacht wurde, konnte ich nicht wahrnehmen und auch als die mit Kalk neutralisirte, von der Fällung abfiltrirte, Flüssigkeit über freiem Feuer weiter concentrirt wurde, trat keine irgendwie auffallende Nachdunkelung ein.

Als endlich die genügend concentrirte Lauge der Ruhe überlassen wurde, hatte sich nach 24stündigem Stehen eine ziemlich erhebliche Menge harter, kugelförmiger Krystallkörner ausgeschieden, die zum Theil der Schalenwand fest adhärirten. In kochendem Wasser waren die Krystalle unlöslich, wurden jedoch von Säuren leicht aufgenommen. Die Krystalle wurden darauf auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, zerrieben und nun in heisser verdünnter Salpetersäure (1 Th. Salpetersäure und 10 Th. Wasser) kochend gelöst. Die heisse Lösung wurde mit Thierkohle behandelt und nach dem Filtriren zur Krystallisation gebracht, wobei sich eine ganz erhebliche Menge sauren äpfelsauren Kalkes in grossen, schönen und reinen Krystallen ausschied.

Die erste Mutterlauge, aus welcher der rohe äpfelsaure Kalk herauskrystallisirt war, wurde mit Alkohol gefällt. Es entstand ein dicker Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol noch feucht auf dem Filter mit Wasser behandelt wurde. Bei dieser Operation erhielt v. Gorup-Besanez*) bei der Bearbeitung von wilden Weinblättern im Filtrat eine krystallinische Ausscheidung von glycolsaurem Kalk. Ich war leider nicht so glücklich; der Nachweis der Glycolsäure in dem durch Bleizucker entstandenen Niederschlage ist mir bis jetzt nicht gelungen. Auch bei noch so vorsichtigem Zusatz von Alkohol zu der Auflösung

*) A. a. O. p. 222.

der oben erwähnten Kalksalze erhielt ich stets zähe amorphe Fällungen, die auch nach sehr langem Stehen keine Neigung zum Krystallinischwerden zeigten. Der Bleizucker-Niederschlag enthielt also hauptsächlich Gummi, Weinsäure, viel Aepfelsäure, Phosphorsäure und ausserdem nicht unerhebliche Mengen von Gerbstoff. — Bei der Verarbeitung von über hundert Pfund Riesling-Weinlaub, welches Mitte August gesammelt wurde, werde ich mein Hauptaugenmerk auf das etwaige Vorkommen von Brenzcatechin und Glycolsäure richten, die bekanntlich v. Gorup-Besanez beide im Laub des wilden Weins aufgefunden hat.

3. Fällung mit Bleiessig.

Das Filtrat von dem Bleizucker-Niederschlage wurde zunächst wieder concentrirt, darauf nahezu neutralisirt und in der Kochhitze mit Bleiessig ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in Wasser suspendirt und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die gelbe vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit färbte sich beim Eindampfen dunkler, gab aber mit Eisenchlorid geprüft, keine Spur einer Färbung. Nachdem dieselbe nochmals filtrirt war, wurde sie bis zur schwachen Syrupconsistenz gebracht und darauf kochend in einem Stöpselglase mit dem 3- bis 4fachen Volum absoluten Alkohols versetzt. Bei dieser Operation trat zuerst Trübung ein, der aber sehr bald eine krystallinische Ausscheidung von wenig gefärbtem Inosit folgte.

Nach 24stündigem Stehen wurde die nicht unerhebliche, bräunliche Krystallisation auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, darauf in Wasser gelöst, mit reiner Thierkohle behandelt, filtrirt und die vollständig farblose Lösung im Wasserbade concentrirt. Noch heiss wurde die concentrirte Lösung darauf mit absolutem Alkohol übergossen und bedeckt der Ruhe überlassen, worauf sich der Inosit sehr bald in seinen charakteristischen Krystallformen ausschied.

Ausser der bekannten Scherer'schen Inositreaction ist auch namentlich die von Gallois angegebene, ihrer Empfindlichkeit und des sicheren Gelingens wegen, zu empfehlen. Zu ihrer Ausführung verdunstet man die Inositlösung in einer Porzellanschale bis auf wenige Tropfen und setzt darauf einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu (Liebig's Lösung zur Harnstoffbestimmung), wodurch zunächst ein gelblicher Niederschlag entsteht. Breitet man diesen möglichst auf der Wand der Schale aus und erwärmt weiter mit grosser

Vorsicht, so bleibt, sobald alle Flüssigkeit verdunstet ist und man nicht zu viel von dem Reagens zugesetzt hat, zuerst ein weisslich gelber Rückstand, der bald, je nach der Menge des vorhandenen Inosits, mehr oder weniger dunkelroth wird. Beim Erkalten verschwindet die Farbe, lässt sich jedoch durch gelindes Erwärmen wieder zum Vorschein bringen. (Vergl. diese Zeitschrift Bd. 4, pag. 264.) Wie schon angeführt, zeichnet sich diese Reaction durch einen hohen Grad von Empfindlichkeit und bei einiger Vorsicht auch durch leichtes Gelingen aus.

4. Fällung mit Bleiessig und Ammon.

Das Filtrat von dem Bleiessig-Niederschlag wurde schliesslich mit Ammon unter weiterem Zusatz von Bleiessig gefällt und der hellgelbe Niederschlag auf einem Filter ausgewaschen. In Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt resultirte ein wenig gefärbtes Filtrat, welches zuerst auf dem Wasserbade concentrirt und darauf der Selbstverdunstung überlassen wurde. Nach einigen Tagen zeigten sich Spuren von Krystallisation, die sich auf Zusatz von absolutem Alkohol schnell und erheblich vermehrten. Auch diese Krystallisation bestand aus Inosit, welcher nach dem oben angegebenen Verfahren gereinigt in vollkommen farblosen Krystallen erhalten wurde, die die Reactionen von Scherer und Gallois aufs schönste, selbst in kleinster Menge zeigten. Im Ganzen erhielt ich so aus ca. 50 Kilogrm. Weinlaub 1,6 Grm. reinen Inosit. Die Mutterlauge des Inosits enthielt erhebliche Mengen von gährungsfähigem Zucker, der jedoch bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

5. Nachweis von Zucker im Rebenlaub.

Zum Nachweis des Zuckers in dem Rebenlaub kann man auch dasselbe Verfahren einhalten, welches zur Auffindung geringer Zuckermengen im Harn von mir benutzt wird. Zu diesem Zweck verwendet man den wässerigen Auszug des Rebenlaubs, aus welchem die weinsauren Salze herauskrystallisirt sind. Man dampft die Mutterlauge bis zur Extractconsistenz ein und extrahirt den Rückstand in der Hitze mit absolutem Alkohol. Nach wiederholtem und gründlichem Schütteln lässt man erkalten und filtrirt die alkoholische Lösung ab. Versetzt man dieselbe darauf mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali, so tritt eine sehr starke Ammoniak-Entwickelung ein und eine braune firnissartige Masse scheidet sich massenhaft aus. Die Flüssigkeit wird darauf abgegossen, der entstandene Niederschlag mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst

und die Lösung, nachdem dieselbe mit Essigsäure neutralisirt ist, mit Bleizucker gefällt. Aus dem Filtrat entfernt man das überschüssige Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und erhitzt bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes im Wasserbade. Die so erhaltene Lösung zeigt nicht allein alle Zuckerreactionen aufs schönste, sondern lässt sich auch mit ausgewaschner Bierhefe mit Leichtigkeit in Gährung versetzen, nach deren Beendigung der entstandene Alkohol durch Destillation gewonnen werden kann. Auch das von den weinsauren Salzen durch Auskrystallisiren befreite Extract der frischen Weinblätter, lässt sich bei genügender Verdünnung und bei geeigneter Temperatur leicht durch Hefe in Gährung versetzen und liefert sodann nach Beendigung derselben ein Destillat, welches nach wiederholten Destillationen concentrirt, durch ein ausserordentlich fein duftendes Wein-Bouquet ausgezeichnet ist. Vielleicht lässt sich hiervon in der Praxis Gebrauch machen, denn viele geübte Weinkenner, welchen ich das Präparat zeigte, erklärten das so dargestellte Wein-Bouquet als ausgezeichnet.

Aus einigen, nach dem letzten Verfahren ausgeführten quantitativen Bestimmungen konnte aus der erhaltenen Alkoholmenge für je 1 Pfd. frischer, zu verschiedenen Vegetationsperioden gesammelter Blätter ein Zuckergehalt von 3,5 bis 6 Grm. berechnet werden. — Direct in dem wässerigen Auszug der Blätter kann man den Zuckergehalt nach Fehling's Methode nicht bestimmen, da hierin sicherlich, ausser dem Quercetin etc., auch noch andere Stoffe enthalten sind, welche die Kupferlösung reduciren. Daher mag es auch kommen, dass A. Petit*) in 1 Pfd. Weinblätter bis zu 15 Grm. Zucker gefunden haben will.

Die jungen Triebe etc. der Weinrebe enthalten endlich auch Spuren von Amylum, welches sich durch die mikroskopische Prüfung mit Jodlösung leicht nachweisen lässt. Mit dem allmählichen Reifen des Holzes nimmt der Amylumgehalt stetig zu, er ist daher im Herbst sowie in dem vorjährigen und noch älteren Holz am grössten. Eine Abkochung solchen Holzes wird mit Jodlösung versetzt deutlich blau. Die Stärkemehlkörnchen selbst sind ganz ausserordentlich klein.

6. Nachweis von Oxalsäure im Weinlaub.

Auch die Oxalsäure findet sich im Weinlaub, jedoch nur gebunden an Kalk. Zu ihrer Abscheidung übergiesst man die mit Wasser er-

*) Annal. d. Oenologie Bd. 1, p. 441.

schöpften Blätter etc. mit ganz verdünnter Salzsäure und lässt 24 Stunden in der Kälte stehen. Die filtrirte Lösung übersättigt man mit Ammon und säuert darauf sogleich mit Essigsäure wieder schwach an. Lässt man die Mischung darauf 6 bis 8 Tage ruhig stehen, so setzt sich der oxalsaure Kalk am Boden der Gefässe als weisses Pulver ab, welches unter dem Mikroskop nicht selten die schönsten Quadratoctaëder zeigt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht aus und zersetzt ihn durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. Das alkalische Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und darauf die Oxalsäure mit Bleizucker gefällt. Die nach dem Zersetzen des oxalsauren Bleioxydes mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung liefert nach genügender Concentration die Oxalsäure in rein weissen Krystallen.

Versetzt man endlich die Lösung, aus welcher sich der oxalsaure Kalk abgeschieden hat, mit dem mehrfachen Volum Alkohol, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der nach dem Trocknen sich zu einem nahezu farblosen Pulver zerreiben lässt, welches sich in Wasser zu einem dicken Schleim auflöst, der mit Jod violett gefärbt wird. Ich habe diesen Körper noch nicht näher untersucht.

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden also in den jungen Trieben und Blättern von Vitis vinifera folgende Körper gefunden: Weinstein, weinsaurer Kalk, Quercetin, Quercitrin, Gerbstoff, Amylum, Weinsäure, Aepfelsäure, Gummi, Inosit, Zucker, Oxalsäure und ausserdem ein durch Aether ausziehbarer krystallinischer Körper, sowie Ammon, phosphorsaurer Kalk und Gyps.

Nachschrift. Die im Herbst gesammelten Blätter gaben etwas andere Resultate. Von 19 Pfd. trockner Rieslingblätter erhielt ich 4,8 Grm. Quercetin aber kaum Spuren von Quercitrin und ebenso scheinen der Inosit sowie die Aepfelsäure in der späteren Vegetationsperiode zu fehlen.

Vergleichende Alkoholbestimmungen.

Von

Dr. A. Kraft,

Assistent an der agricultur-chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden.

Bei der Beurtheilung der Güte, des Handelswerths, der Weine hat man bisher sein Augenmerk vorzugsweise auch auf den Alkoholgehalt gelenkt.

Unzweifelhaft hat, wenn die Gährung regelmässig verläuft, die Reife der Trauben, also auch die Concentration, der Zuckergehalt des Mostes auf die Güte des zu erzielenden Weines einen höchst bedeutenden Einfluss, und da der Alkoholgehalt des vergohrenen Mostes seinem ursprünglichen Zuckergehalte entspricht, so ist bei der Beurtheilung der Weine die Kenntniss ihres Alkoholgehaltes jedenfalls von grosser Wichtigkeit.

Um den Alkoholgehalt des Weins zu bestimmen ist bis jetzt eine grosse Anzahl von Methoden in Anwendung gekommen, von welchen ich die gebräuchlichsten einer genauen, vergleichenden Untersuchung unterworfen habe, deren Resultate ich mir hier mitzutheilen erlaube.

Die bisher zur Bestimmung des Alkoholgehalts angewandten Methoden beruhen vorzugsweise auf den physikalischen Eigenschaften des Alkohols, auf dem spec. Gewicht, der Dampfspannung etc. der verschiedenen Mischungen von Alkohol und Wasser.

Von diesen Bestimmungsmethoden unterwarf ich folgende einer vergleichenden Prüfung:

1. Die vaporimetrische Probe.
2. Die Destillationsprobe.

   Die Bestimmung des Alkoholgehalts des Destillats wurde ausgeführt:

   a. mit Kappeller's Alkoholometer. Das Alkoholometer, nach Angaben des Herrn Prof. Dr. Neubauer vom Mechanikus Heinr. Kappeller jun. in Wien (V. Kettenbrück G. No. 9) verfertigt, besteht aus 3 Spindeln:

      von 0 bis 7 (Vol. Proc. bei 12^0 R.)
      « 5 « 15
      und « 12 « 20,

      eingetheilt in Zehntelprocente. Ausserdem ist eine Orientirungsspindel (von 0 bis 30) beigegeben.

   b. mit dem Pyknometer.
   c. mit Mohr's Wage.

3. Die saccharometrische Probe von Balling.

Von diesen wurde die vaporimetrische Probe nur direct in reinen Mischungen von Alkohol und destillirtem Wasser vorgenommen, deren Gehalt vorher mit Kappeller's Alkoholometer bestimmt war.

Mit denselben Alkoholmischungen wurde ferner die Destillationsprobe vorgenommen, unter Anwendung von den drei oben genannten Instrumenten: Kappeller's Alkoholometer, Pyknometer und Mohr's Wage zur Bestimmung des Alkoholgehalts des Destillats.

Ausserdem wurde eine Anzahl Weine der Destillationsprobe unterworfen und als Parallele hierzu auch saccharometrisch untersucht.

a) Bestimmung des Alkoholgehalts reiner Alkoholmischungen.

Die zur Prüfung bereiteten Mischungen von Alkohol und destillirtem Wasser enthielten, gemessen mit Kappeller's Alkoholometer, bei 12⁰ R. (15⁰ C.):

1. — 5,20 Vol. Proc.
2. — 8,00 « «
3. — 9,65 « «
4. — 14,75 « «
5. — 18,00 « «

α) Bestimmung des Alkoholgehalts direct mit dem Vaporimeter.

In diesen 5 Mischungen wurden die Bestimmungen zuerst direct mit dem Vaporimeter vorgenommen. Dieses Instrument beruht bekanntlich auf dem Unterschiede in der Dampfspannung der verschiedenen Mischungen des Alkohols mit Wasser bei 100⁰ C. Die betreffende Alkoholmischung wird in einem kleinen Glasgefässe über Quecksilber abgeschlossen und mittelst Wasserdampfs auf 100⁰ C. erhitzt. Die in Dampfform übergehende Flüssigkeit übt einen Druck auf das Quecksilber aus, welches in Folge hiervon in einer mit dem Gefässe luftdicht verbundenen Glasröhre, je nach dem grösseren oder geringeren Alkoholgehalt der Mischung, mehr oder weniger in die Höhe steigt. An dem Steigrohr ist auf jeder Seite eine Scala angebracht, auf welcher man direct die Volum- oder Gewichtsprocente Alkohol ablesen kann; der Nullpunkt repräsentirt die Spannkraft des destillirten Wassers, der Punkt 100 die des absoluten Alkohols.

Das Vaporimeter, welches ich zu diesen Bestimmungen anwandte, war nicht direct von Dr. H. Geissler bezogen und besass eine vollständig falsche Scala. A. Salomon*) machte dieselbe Erfahrung mit einem aus Bonn bezogenen Apparat. Zum Beweise, wie nothwendig es ist, ein solches Instrument vor dem Ankauf einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen, gebe ich hier die Anzeigen des betreffenden Vaporimeters an, und zwar I. vor und II. nach seiner Revision durch Dr. Geissler, verglichen mit dem Alkoholometer von Kappeller.

---

*) Annal. d. Oenologie 1, 374.

a.		b.	c.		
Volumprocente Alkohol in einer Mischung von Alkohol mit destillirtem Wasser mittelst Kappeller's Alkoholometer bei 12° R. (15° C.) bestimmt.		Vaporimeter. I.	Vaporimeter. II.	Differenz zwischen a und b.	Differenz zwischen a und c.
1.	5,20	5,90	5,25	0,70	0,05
2.	8,00	9,15	8,15	1,15	0,15
3.	9,65	10,95	9,85	1,30	0,20
4.	14,75	16,55	14,85	1,80	0,10
5.	18,00	20,60	18,18	2,60	0,18

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass ein genau construirtes Vaporimeter ziemlich befriedigende Resultate gibt. Die Differenzen von 0,1 bis 0,2 Proc. rühren höchst wahrscheinlich daher, dass die betreffende Alkoholmischung mehr oder weniger Luft aufgelöst enthält, weshalb man auch nach jedem Versuche, wenn der Apparat kalt geworden ist, eine kleine Luftblase über der wieder zur Flüssigkeit verdichteten Mischung beobachten kann.

Soll das Vaporimeter zur Bestimmung des Alkohols im Wein angewandt werden, so muss dieser vorher, behufs Entfernung der Kohlensäure, mit etwas gelöschtem Kalk geschüttelt werden.

β) Bestimmung des Alkoholgehalts durch Destillation und Prüfung des Destillats mit Kappeller's Alkoholometer, dem Pyknometer und Mohr's Wage.

Dieselben Alkoholmischungen wurden weiter der Destillationsprobe unterworfen.

Je 150 CC. einer Alkoholmischung wurden gewogen und destillirt. Das Destillat wurde in einem tarirten Kölbchen aufgefangen, das bis zur Marke, welche am Hals angebracht war, ca. 100 CC. fasste, also zwei Drittel der angewandten Flüssigkeit.

Nach beendigter Destillation, sobald das vorgeschlagene Kölbchen bis zur Marke mit dem Destillat gefüllt war, wurde das absolute Gewicht des letzteren bestimmt.

Die Destillation wurde in einer Glasretorte vorgenommen, hinreichend weit, um ein Ueberschäumen zu verhüten. Die Retorte war etwas auf-

wärts gerichtet (aus demselben Grund) und luftdicht durch einen Kautschukschlauch mit einem gläsernen Kühlapparat (Schlangenrohr) verbunden.

Der Alkoholgehalt des Destillats wurde zuerst mit Kappeller's Alkoholometer bestimmt (Volumprocente bei 12° R.). Hierauf wurde das spec. Gewicht des Destillats mit dem Pyknometer und mit Mohr's Wage bei 14° R. bestimmt, nach der Tabelle von Meissner*) die entsprechenden Volumprocente aufgesucht und die beiden letzten Bestimmungen nach Gay-Lussac's Tabelle**) auf 12° R. reducirt.

Der Alkoholgehalt der Mischung wurde aus dem des Destillats nach der Formel

$$G : g = a : x \text{ oder } x = \frac{g \cdot a}{G}$$

gefunden, wobei G das absolute Gewicht der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit, g das absolute Gewicht des Destillats und a den Alkoholgehalt des letzteren bedeutet.

Ich theile nun die einzelnen Bestimmungen mit.

Erste Alkoholmischung.

5,2 Vol. Proc. nach Kappeller's Alkoholometer bei 12° R.

Die 150 CC., welche der Destillation unterworfen wurden, wogen:

148,4662 Grm. = G.

Das Destillat wog:

99,6126 Grm. = g.

Das Destillat enthielt:

nach Kappeller's Alkoholometer: 7,85 Vol.-Proc. bei 12° R.

Daher ist der Alkoholgehalt der Mischung:

$$\frac{99,6126 \cdot 7,85}{148,4662} = 5,26 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats war:

a. nach dem Pyknometer: 0,9888 bei 14° R., entsprechend 8 Vol.-Proc. bei 14° R. = 7,75 Vol.-Proc. bei 12° R.

Mithin beträgt der Alkoholgehalt der Mischung:

$$\frac{99,6126 \cdot 7,75}{148,4662} = 5,19 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9890, entsprechend 7,847 Vol.-Proc. bei 14° R. = 7,597 Vol.-Proc. bei 12° R.

---

*) Balling, Gährungs-Chemie, 3. Aufl., Bd. I., p. 134 u. 135.

**) Muspratt's Technologie von Stohmann, unter „Alkohol."

Hiernach enthält die Mischung:

$$\frac{99{,}6126 \cdot 7{,}597}{148{,}4662} = 5{,}09 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Zweite Alkoholmischung.

8,0 Vol.-Proc. bei 12⁰ R. nach Kappeller's Alkoholometer.

G = 148,0632 Grm.

g = 98,8720 «

Das Destillat enthielt

nach Kappeller's Alkoholometer: 12 Vol.-Proc. bei 12⁰ R.

Mithin ist der Alkoholgehalt der Mischung:

$$\frac{98{,}8720 \cdot 12}{148{,}0632} = 8{,}01 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats war

a. nach dem Pyknometer: 0,9832, entsprechend 12,27 Vol.-Proc. bei 14⁰ R. = 11,906 Vol.-Proc. bei 12⁰ R.

Daher enthält die Mischung:

$$\frac{98{,}8720 \cdot 11{,}906}{148{,}0632} = 7{,}95 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9832, entsprechend 12,27 Vol.-Proc. bei 14⁰ R. = 11,906 Vol.-Proc. bei 12⁰ R.

Also beträgt der Alkoholgehalt der Mischung wie vorher:

7,95 Vol.-Proc. bei 12⁰ R.

Dritte Alkoholmischung.

9,65 Vol.-Proc. bei 12⁰ R. nach Kappeller's Alkoholometer.

G = 147,6480 Grm.

g = 99,5343 «

Das Destillat enthielt

nach Kappeller's Alkoholometer: 14,25 Vol.-Proc. bei 12⁰ R.

Hiernach enthielt die Mischung:

$$\frac{99{,}5343 \cdot 14{,}25}{147{,}648} = 9{,}606 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats war:

a. nach dem Pyknometer: 0,9806, entsprechend 14,8 Vol.-Proc. bei 14⁰ R. = 14,4 Vol.-Proc. bei 12⁰ R.

Daher enthält die Mischung:

$$\frac{99{,}5343 \cdot 14{,}4}{147{,}648} = 9{,}70 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9805, entsprechend 14,9 Vol.-Proc. bei 14^0 R. = 14,5 Vol.-Proc. bei 12^0 R.

Mithin ist der Gehalt der Mischung an Alkohol:

$$\frac{99,5343 \cdot 14,5}{147,648} = 9,77 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Vierte Alkoholmischung.

14,75 Vol.-Proc. bei 12^0 R. nach Kappeller's Alkoholometer.

G = 146,6412 Grm.

g = 97,5710 «

Das spec. Gewicht des Destillats war:

a. nach dem Pyknometer: 0,9730, entsprechend 22,8 Vol.-Proc. bei 14^0 R. = 22,09 Vol.-Proc. bei 12^0 R.

Mithin beträgt der Gehalt der Mischung:

$$\frac{97,571 \cdot 22,09}{146,6412} = 14,69 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9730, entsprechend 22,8 Vol.-Proc. bei 14^0 R. = 22,09 Vol.-Proc. bei 12^0 R.

Also ist der Alkoholgehalt der Mischung wie vorher:

14,69 Vol.-Proc. bei 12^0 R.

Fünfte Alkoholmischung.

18,0 Vol.-Proc. bei 12^0 R. nach Kappeller's Alkoholometer.

G = 145,9688 Grm.

g = 96,9120 «

Das spec. Gewicht des Destillats war:

a. nach dem Pyknometer: 0,9671, entsprechend 28,1 Vol.-Proc. bei 14^0 R. = 27,19 Vol.-Proc. bei 12^0 R.

Also enthält die Mischung:

$$\frac{96,912 \cdot 27,19}{145,9688} = 18,05 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9673, entsprechend 27,91 Vol.-Proc. bei 14^0 R. = 27,01 Vol.-Proc. bei 12^0 R.

Hiernach enthält die Mischung:

$$\frac{96,912 \cdot 27,01}{145,9688} = 17,93 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Der besseren Uebersicht wegen stelle ich die Resultate in einer Tabelle zusammen.

Volum-Procente Alkohol bei 12⁰ R.					Differenz zwischen a und b.	Differenz zwischen a und c.	Differenz zwischen a und d.
	Directe Bestimmung. a. Kappeller's Alkoholometer.	Destillations-Probe. b. Kapp. Alkoholometer.	c. Pyknometer.	d. Mohr's Wage.			
1.	5,20	5,26	5,19	5,09	0,06	0,01	0,11
2.	8,00	8,01	7,95	7,95	0,01	0,05	0,05
3.	9,65	9,61	9,70	9,77	0,04	0,05	0,12
4.	14,75	—	14,69	14,69	—	0,06	0,06
5.	18,00	—	18,05	17,93	—	0,05	0,07

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass das Alkoholometer von Kappeller in Wien, nach den Angaben des Herrn Professor Dr. Neubauer in Wiesbaden verfertigt, ein Instrument ist, welches es ermöglicht, den Alkoholgehalt rasch und auf's Genaueste zu bestimmen, ohne specifische Gewichtsbestimmung durch Wägung, da es ja Resultate gibt, die denen durch Wägung erhaltenen fast gleich sind.

Indessen darf ich nicht unerwähnt lassen, dass die Bestimmungen mit diesem Instrument auf's Sorgfältigste ausgeführt werden müssen, wenn man genaue Resultate erhalten will, da seine Empfindlichkeit eine sehr hohe ist.

Die zwei Hauptpunkte, welche man dabei zu beobachten hat, sind:

1. Die zu untersuchende Flüssigkeit muss ganz genau auf die Temperatur von 12⁰ R. (15⁰ C.) gebracht werden, welche auf dem an dem Alkoholometer angebrachten Thermometer abzulesen ist; denn die geringste Temperaturschwankung macht sich an der höchst feinen Scala des Instruments bemerklich.

2. Der aus der Flüssigkeit ragende Theil der Spindel muss auf's Sorgfältigste trocken gehalten werden, da der geringste Hauch von Feuchtigkeit mitunter schon ein Einsinken bis zu $^1/_{10}$ Proc. verursacht.

Dass sich dieses Alkoholometer auch zur Bestimmung des Alkohols im Wein vorzüglich eignet, natürlich vorausgesetzt, dass der Wein mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln der Destillation unterworfen wird, werden die folgenden Untersuchungen beweisen.

b) Bestimmung des Alkoholgehalts von Weinen.

1. Die Destillationsprobe mit Anwendung von Kappeller's Alkoholometer, Pyknometer und Mohr's Wage.

Eine abgewogene Menge des zuvor durch Schütteln möglichst von Kohlensäure befreiten Weines wurde der Destillation unterworfen. Diese wurde unter Zusatz von etwas Kreide vorgenommen, um die Essigsäure vollständig zu entfernen, welche auf das spec. Gewicht des Destillats verändernd einwirken würde, und das Destillat wurde nochmals unter abermaligem Zusatz von wenig Kreide rectificirt.

Was etwaiges Ueberschäumen der zu destillirenden Flüssigkeit anbelangt, so ist bei der Destillation von Weinen, namentlich auch wegen des Zusatzes der Kreide, welche immer ein Stossen verursacht, weit mehr Vorsicht nöthig, als bei der Destillation von reinen Alkoholmischungen, und muss im Anfang mit dem Erhitzen sehr langsam vorgeschritten werden.

Das doppelt rectificirte Destillat wurde in einem tarirten Kölbchen aufgefangen und gewogen. Hierauf wurde sein Alkoholgehalt mittelst der drei oben genannten Instrumente bestimmt und der Alkoholgehalt des Weines nach der früher mitgetheilten Formel:

$$x = \frac{g \cdot a}{G}$$

berechnet.

Ich gehe nun zur Mittheilung der Resultate über.

1. Schloss Johannisberger 1871r.

G = 150,0870 Grm.
g = 88,2688 «

Der Alkoholgehalt des Destillats beträgt
nach Kappeller's Alkoholometer: 11,7 Vol.-Proc. bei 12° R.

Mithin ist der Alkoholgehalt des Weines:

$$\frac{88,2688 \cdot 11,7}{150,0870} = 6,88 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Das. spec. Gewicht des Destillats ist

a. nach dem Pyknometer: 0,9834, entsprechend 12,09 Vol.-Proc. bei 14° R. = 11,73 Vol.-Proc. bei 12° R.

Also enthält der Wein:

$$\frac{88,2688 \cdot 11,73}{150,087} = 6,89 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9835, entsprechend 12 Vol.-Proc. bei 14° R. = 11,65 Vol.-Proc. bei 12° R.

Daher ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{88,2688 \cdot 11,65}{150,087} = 6,85 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

2. Neudorfer 1870r.

G = 148,7926 Grm.

g = 79,3040 «

Der Alkoholgehalt des Destillats war

nach Kappeller's Alkoholometer: 17,9 Vol.-Proc. bei 12° R.

Also enthält der Wein:

$$\frac{79,304 \cdot 17,9}{148,7926} = 9,54 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats betrug:

a. nach dem Pyknometer: 0,9771, entsprechend 18,57 Vol.-Proc. bei 14° R. = 17,91 Vol.-Proc. bei 12° R.

Daher ist der Gehalt des Weins:

$$\frac{79,304 \cdot 17,91}{148,7926} = 9,54 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9771, entsprechend 18,57 Vol.-Proc. bei 14° R. = 17,91 Vol.-Proc. bei 12° R.

Mithin enthält der Wein wie vorher:

9,54 Vol.-Proc. bei 12° R.

3. Binger 1868r.

G = 148,5526 Grm.

g = 86,9774 «

Das Destillat enthält

nach Kappeller's Alkoholometer: 18,5 Vol.-Proc. bei 12° R.

Also enthält der Wein:

$$\frac{86,9774 \cdot 18,5}{148,5526} = 10,83 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats ist:

a. nach dem Pyknometer: 0,9763, entsprechend 19,5 Vol.-Proc. bei 14° R. = 18,77 Vol.-Proc. bei 12° R.

Daher ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{86,9774 \cdot 18,77}{148,5526} = 10,98 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9765, entsprechend 19,3 Vol.-Proc. bei 14° R. = 18,58 Vol.-Proc. bei 12° R.

Daher enthält der Wein:

$$\frac{86,9774 \cdot 18,58}{148,5526} = 10,81 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

4. St. Hippolyte (Elsass) 1870r.

G = 99,333 Grm. *)

g = 99,322 "

Der Gehalt des Destillats an Alkohol war nach Kappeller's Alkoholometer: 9,7 Vol.-Proc. bei 12° R.

Also enthält der Wein:

$$\frac{99,322 \cdot 9,7}{99,333} = 9,69 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats war:

a. nach dem Pyknometer: 0,9860, entsprechend 10 Vol.-Proc. bei 14° R. = 9,75 Vol.-Proc. bei 12° R.

Daher ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{99,322 \cdot 9,75}{99,333} = 9,74 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9862, entsprechend 9,85 Vol.-Proc. bei 14° R. = 9,6 Vol.-Proc. bei 12° R.

Mithin ist der Gehalt des Weins:

$$\frac{99,322 \cdot 9,6}{99,333} = 9,59 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

5. Assmannshäuser Domaine 1870r.

G = 99,6752 Grm.

g = 99,1914 "

Das Destillat enthält nach Kappeller's Alkoholometer: 10,2 Vol.-Proc. bei 12° R.

Der Wein enthält daher:

$$\frac{99,1914 \cdot 10,2}{99,6752} = 10,15 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

Das spec. Gewicht des Destillats ist:

a. nach dem Pyknometer: 0,9854, entsprechend 10,46 Vol.-Proc. bei 14° R. = 10,21 Vol.-Proc. bei 12° R.

*) Bei No. 4 und 5 wurden nur 100 CC. Wein destillirt, das Destillat auf dasselbe Volum gebracht (durch Wasserzusatz) und gewogen.

Mithin beträgt der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{99,1914 \cdot 10,21}{99,6752} = 10,15 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

b. nach Mohr's Wage: 0,9855, entsprechend 10,38 Vol.-Proc. bei 14⁰ R. = 10,13 Vol.-Proc. bei 12⁰ R.

Daher ist der Gehalt des Weins:

$$\frac{99,1914 \cdot 10,13}{99,6752} = 10,08 \text{ Vol.-Proc. bei } 12^0 \text{ R.}$$

In der folgenden Tabelle sind die Resultate nochmals zusammengestellt.

	Standort der Weine.	Volumprocente bei 12⁰ R. a. Alkoholomet.	b. Pyknometer.	c. Mohr's Wage.	Differenz zwischen a und b.	Differenz zwischen a und c.
1.	Schloss Johannisberger 1871r (weiss).	6,88	6,89	6,85	0,01	0,03
2	Neudorfer 1870r (weiss).	9,54	9,54	9,54	—	—
3.	Binger 1868r (weiss).	10,83	10,98	10,81	0,15	0,02
4.	St. Hippolyte (Elsass) 1870r (roth).	9,69	9,74	9,59	0.05	0,10
5.	Assmannshäuser Domaine 1870r (roth).	10,15	10,15	10,08	—	0,07

Man ersieht auch aus dieser Tabelle, dass, wie schon oben bei den Bestimmungen in reinen Alkoholmischungen bemerkt, das Alkoholometer, bei der Destillationsprobe angewandt, die spec. Gewichtsbestimmung durch Wägung vollständig ersetzt.

Es bleibt mir jetzt noch übrig, die saccharometrische Probe von Balling zu besprechen. Diese Methode erfordert zwar weniger Zeit und Geübtheit als die Destillationsprobe, ist aber dafür auch, wie die

folgenden Untersuchungen zeigen werden, höchst unzuverlässig und ungenau, wenn man die Saccharometerspindeln direct zur Bestimmung anwendet.

2. Die saccharometrische Weinprobe.

Die sogenannte saccharometrische Weinprobe von Balling*) besteht bekanntlich darin, dass man aus der Attenuationsdifferenz, d. h. der Differenz der Saccharometeranzeigen der gegohrenen und der durch Kochen von Alkohol befreiten Flüssigkeit, den Alkoholgehalt nach der Formel

$$A = (n - m)\,c$$

berechnet, wobei A den Alkoholgehalt, n die Saccharometeranzeige der gekochten Flüssigkeit, m die Saccharometeranzeige der gegohrenen Flüssigkeit und c den Alkoholfactor für die Attenuationsdifferenz bedeutet.

Der durch Schütteln möglichst entkohlensäuerte Wein wurde mit dem Saccharometer geprüft und so der Werth m gefunden. Hierauf wurde eine abgewogene Menge des Weins bis auf ein Drittel eingekocht und dann durch Zusatz von destillirtem Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Dieser durch Kochen von Alkohol befreite Wein wurde ebenfalls mit dem Saccharometer geprüft und so der Werth n erhalten.

Mittelst der Differenz n — m (Attenuationsdifferenz) wurde nun zuerst die ursprüngliche Concentration des Mostes, aus dem der Wein entstanden, = p, mit Benutzung von Balling's Tabelle **) annäherd bestimmt. Man findet den Werth von p nach der Gleichung:

$$p = \left(\frac{n - m}{q - 1}\right) + n,$$

wobei q den sogenannten Attenuationsquotienten bedeutet. Da der Werth von q noch nicht bekannt ist, so nimmt man dafür einen mittleren Werth 1,221 an, entsprechend einer Concentration des Mostes von 16 Proc. Saccharometeranzeige. Hat man mit Zuhülfenahme dieses Attenuationsquotienten den Werth von p annähernd bestimmt, so sucht man in der Tabelle den entsprechenden Werth für den Alkoholfactor c (mit Vernachlässigung der Decimalen unter 0,5) und findet nun den Alkoholgehalt des Weins nach der Formel:

---

*) Balling, Bereitung des Weines, 3. Aufl. p. 115 ff.

**) Balling, Bereitung des Weines, 3. Aufl., letzte Seite.

$$A = (n - m)\,c$$

in Gewichtsprocenten bei 14° R.

Die fünf vorher der Destillationsprobe unterworfenen Weine wurden saccharometrisch untersucht und die gefundenen Gewichtsprocente mit den durch Destillation und Pyknometerwägung bei 14° R. gefundenen verglichen. Die hierzu benutzten Instrumente waren:

1. Für die positiven Saccharometerprocente
   ein Saccharometer nach Balling, verfertigt von Heinrich Kappeller jun. in Wien, bestehend aus 4 Spindeln, eingetheilt in Zehntelprocente (Gewichtsprocente bei 14° R.):

   von 0 bis 11 Proc.
   « 10 « 20 «
   « 19 « 31 «
   und « 28 « 40 «

   und einer Orientirungsspindel von 2 bis 38 Proc., eingetheilt in halbe Procente.
2. Für die negativen Saccharometerprocente
   ein Saccharometer nach Brix, verfertigt von Ch. F. Geissler in Berlin, für Gewichtsprocente bei 14° R., eingetheilt in Zehntelprocente.

Es folgen nun die Resultate.

1. Schloss Johannisberger 1871r.

Die gegohrene Flüssigkeit hatte eine Saccharometeranzeige

$$m = 1{,}00,$$

die gekochte eine Saccharometeranzeige

$$n = 3{,}65.$$

Demnach ist die Attenuationsdifferenz

$$n - m = 3{,}65 - 1{,}00 = 2{,}65.$$

Hieraus findet man die annähernde Concentration des Mostes, aus dem der Wein entstanden, indem man q = 1,221 setzt, nach der oben mitgetheilten Gleichung:

$$p = \left(\frac{n - m}{q - 1}\right) + n$$

$$p = \frac{2{,}65}{0{,}221} + 3{,}65 = 15{,}55.$$

Diesem beiläufigen Werth von p entspricht nach **Balling's** Tabelle ein Alkoholfactor

$$c = 2{,}4560$$

und der Alkoholgehalt des Weins ergibt sich nun nach der Gleichung:

$$A = (n - m)\,c$$

$$A = 2{,}65 \cdot 2{,}4560 = 6{,}50 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^0 \text{ R.}$$

Von demselben Wein wurden (s. vorn) 150,087 Grm. der Destillationsprobe unterworfen. Das absolute Gewicht des Destillats war 88,2688 Grm., sein spec. Gewicht 0,9834, entsprechend einem Alkoholgehalt von 9,6 Gew.-Proc. bei 14^0 R. (nach **Meissner's** Tabelle). Daher ist der Gehalt des Weins an Alkohol:

$$\frac{88{,}2688 \cdot 9{,}6}{150{,}087} = 5{,}64 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^0 \text{ R.}$$

2. Neudorfer 1870r.

Die Saccharometeranzeige der gegohrenen Flüssigkeit war:

$$m = -\,1{,}125,$$

die der gekochten:

$$n = 2{,}675;$$

also ist die Attenuationsdifferenz:

$$n - m = 2{,}675 - (-\,1{,}125) = 3{,}800.$$

Hieraus berechnet sich der annähernde Werth von

$$p = \frac{3{,}8}{0{,}221} + 2{,}675 = 19{,}86.$$

Aus diesem beiläufigen Werth von p folgt der wahre Werth für

$$c = 2{,}4681,$$

wonach der Alkoholgehalt des Weins:

$$A = 3{,}8 \cdot 2{,}4681 = 9{,}37 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^0 \text{ R.}$$

Von demselben Wein wurden bei der Destillationsprobe 148,7926 Grm. angewandt. Das Destillat hatte ein absolutes Gewicht von 79,304 Grm. und ein spec. Gewicht von 0,9771, entsprechend 15,3 Gew.-Proc. Alkohol bei 14^0 R.

Hiernach berechnet sich der Alkoholgehalt des Weins auf:

$$\frac{79{,}304 \cdot 15{,}3}{148{,}7926} = 8{,}15 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^0 \text{ R.}$$

3. Binger 1868r.

Die gegohrene Flüssigkeit hatte eine Saccharometeranzeige:

$$m = -\,1{,}93,$$

die gekochte:

$$n = 2,6.$$

Hiernach ist die Attenuationsdifferenz:

$$n - m = 2,6 - (-1,93) = 4,53.$$

Hieraus folgt der beiläufige Werth von

$$p = \frac{4,53}{0,221} + 2,6 = 23,00$$

Also ist der Werth für

$$c = 2,4769$$

und der Alkoholgehalt des Weins:

$$A = 4,53 \cdot 2,4769 = 11,22 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^0 \text{ R.}$$

Von demselben Wein wurden 148,5526 Grm. der Destillationsprobe unterworfen. Das Destillat hatte ein absolutes Gewicht von 86,9774 Grm. und ein spec. Gewicht von 0,9763, entsprechend 16 Gew.-Proc. bei 14⁰ R.

Hiernach ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{86,9774 \cdot 16}{148,5526} = 9,36 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^0 \text{ R.}$$

4. St. Hippolyte (Elsass) 1870r.

Die Saccharometeranzeige der gegohrenen Flüssigkeit war:

$$m = -1,14,$$

die der gekochten:

$$n = 2,95.$$

Die Attenuationsdifferenz betrug demnach:

$$n - m = 2,95 - (-1,14) = 4,09.$$

Daraus folgt der annähernde Werth von

$$p = \frac{4,09}{0,221} + 2,95 = 21,45.$$

Hiernach ist der Werth für

$$c = 2,4709$$

und der Alkoholgehalt des Weins:

$$A = 4,09 \cdot 2,4709 = 10,10 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^0 \text{ R.}$$

Von demselben Weine wurden 99,333 Grm. der Destillationsprobe unterworfen. Das absolute Gewicht des Destillates war 99,322 Grm., sein spec. Gew. 0,9860, entsprechend 8 Gew.-Proc. Alkohol bei 14⁰ R.

Hiernach ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{99,322 \cdot 8}{99,333} = 7,99 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^0 \text{ R.}$$

5. Assmannshäuser Domaine 1870r.

Die Saccharometeranzeige der gegohrenen Flüssigkeit war:

$$m = -0{,}59,$$

die der gekochten:

$$n = 3{,}60.$$

Also beträgt die Attenuationsdifferenz:

$$n - m = 3{,}60 - (-0{,}59) = 4{,}19.$$

Hieraus ergibt sich der annähernde Werth von

$$p = \frac{4{,}19}{0{,}221} + 3{,}60 = 22{,}55.$$

Hiernach ist der Werth für

$$c = 2{,}4738$$

und der Alkoholgehalt des Weins:

$$A = 4{,}19 \cdot 2{,}4738 = 10{,}36 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^0 \text{ R.}$$

Von demselben Wein wurden 99,6752 Grm. der Destillationsprobe unterworfen. Das absolute Gewicht des Destillats war 99,1914, sein spec. Gewicht 0,9854, entsprechend 8,375 Gew.-Proc. bei 14⁰ R.

Daher ist der Alkoholgehalt des Weins:

$$\frac{99{,}1914 \cdot 8{,}375}{99{,}6752} = 8{,}33 \text{ Gew.-Proc. bei } 14^0 \text{ R.}$$

In der folgenden Tabelle sind die Resultate nochmals zusammengestellt.

	Standort der Weine.	Gewichtsprocente bei 14⁰ R. a. Destillationsprobe.	Gewichtsprocente bei 14⁰ R. b. Saccharometerprobe.	Differenz zwischen a und b.
1.	Schloss Johannisberger 1871r (weiss).	5,64	6,50	0,86
2.	Neudorfer 1870r (weiss).	8,15	9,37	1,22
3.	Binger 1868r (weiss).	9,36	11,22	1,86
4.	St. Hippolyte (Elsass) 1870r. (roth).	7,99	10,10	2,11
5.	Assmannshäuser Domaine 1870r (roth).	8,33	10,36	2,03

Diese Tabelle zeigt zur Genüge, wie unzuverlässig die Saccharometerbestimmung ist. Alle Bestimmungen sind direct mit dem Saccharometer vorgenommen, ausser No. 2. Bei dem letzteren Wein (Neudorfer) wurden die specifischen Gewichte des frischen und gekochten Weins mit dem Pyknometer bestimmt und dann nach Balling's Tabelle *) auf Saccharometerprocente reducirt; aber auch in diesem Falle beträgt die Differenz 1,22 Proc.

A. Salomon**) hat die saccharometrische Probe ebenfalls mit der Destillationsprobe verglichen; er wandte bei allen seinen Versuchen die indirecte Methode, Reducirung der spec. Gewichte auf Saccharometerprocente, an und erhielt dennoch Differenzen bis zu 1,28 Proc.

Die Hauptquelle der Ungenauigkeit liegt ohne Zweifel in der Bestimmung von n durch Einkochen des Weins; namentlich hat die Ansicht A. Salomon's***), dass die Extractivstoffe wohl beim Kochen eine nicht unbedeutende Veränderung erlitten, sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich.

In der That stimmten directe Extractbestimmungen nach Neubauer's Methode (Eindampfen des Weins im Wasserbad und Trocknen des Rückstandes bei 100^0 unter Anwendung eines trocknen Luftstroms), welche ich vornahm, nicht mit den entsprechenden Saccharometeranzeigen überein, und wenn ich die durch directe Extractwägung erhaltenen Procente an Stelle der durch Saccharometerprüfung erhaltenen in die Formel $A = (n - m) c$ einführte, so kamen die Resultate (namentlich bei dem Neudorfer Wein, bei welchem der Werth m nicht direct mit dem Saccharometer, sondern durch Beziehung des spec. Gewichts auf Saccharometerprocente, bestimmt war) den durch die Destillationsprobe erhaltenen weit näher. Die folgende Tabelle wird dies zeigen.

---

*) Balling, Gährungs-Chemie, 3. Aufl., Bd. I. p. 128.
**) Annal. d. Oenologie, 1, 368 u. 369.
***) Annal. d. Oenologie, 1, 367.

Standort der Weine.	Extract (n) durch Wägung.	m durch Saccharometer.	n — m	Gew.-Proc. Alkohol bei 14° R. Destillationsprobe.	A=(n-m)c.	Differenz.
Neudorfer 1870r (weiss).	2,2436	— 1,125	3,3686	8,15	8,29	0,14
Binger 1868r (weiss).	2,1010	— 1,93	4,0310	9,36	9,92	0,56
St. Hippolyte (Elsass) 1870r (roth).	2,2985	— 1,14	3,4385	7,99	8,44	0,45
Assmannshäuser Domaine 1870r (roth).	2,9102	— 0,59	3,5002	8,33	8,62	0,29

Man würde also wohl einigermassen annehmbare Resultate mit der Formel A = (n — m) c erzielen, wenn man n durch Extractwägung und m durch Pyknometerwägung und Uebertragung des spec. Gewichts auf Saccharometerprocente bestimmte; dies würde aber weit mehr Zeit in Anspruch nehmen als zur Destillationsprobe mit Alkoholometerprüfung erforderlich ist, und die Bestimmungen würden schwerlich den Grad der Genauigkeit erreichen, der durch diese erzielt wird.

Ueber die Analyse der Nickel- und Kobalterze, des Nickelsteins und ähnlicher Hüttenproducte, sowie über eine bequeme und genaue Methode zur Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt.

Von

R. Fresenius.

Bei der Analyse von Nickel- und Kobalterzen kommen häufiger als bei Analysen anderer Erze Differenzen vor und zwar oft solche von sehr erheblichem Belange. — Es lässt dies deutlich erkennen, dass hieran nicht nur die grössere oder geringere Sorgfalt Schuld ist, mit welcher

in verschiedenen Laboratorien gearbeitet wird, sondern dass die Ursache hauptsächlich darin gesucht werden muss, dass häufig mangelhafte Methoden zur Trennung und Bestimmung der Metalle angewandt werden.

Bei einem besonders wichtigen Falle, bei dem meine Analyse in einem Nickelsteine 19,63 Proc., die eines anderen Chemikers 21,55, — 21,84, — 21,86, — 21,86 und 22,12 Proc., im Mittel 21,85 Proc. und die eines dritten Chemikers sogar 25,46 Proc. Nickel + Kobalt ergeben hatte, gelang es mir, eine genaue Beschreibung der Methode zu erhalten, nach der die Mittelzahl 21,85 erhalten worden war. Ich theile dieselbe im Folgenden wörtlich mit:

«Eine genau gewogene Menge Nickelstein wurde im Porzellantiegel mit etwa der achtfachen Menge eines Gemisches von gleichen Theilen Schwefel und kohlensaurem Natron geschmolzen, die Schmelze mit warmem Wasser behandelt und die in feinkrystallinischem Zustande befindlichen Schwefelmetalle abfiltrirt und ausgewaschen, wobei Arsen und Antimon ins Filtrat gingen. Nach dem Verbrennen des Filters wurde der Rückstand mit rauchender Salpetersäure zur Trockniss abgedampft. Die geringe Menge schwefelsauren Bleioxydes, welche sich hierbei abschied, wurde nicht abfiltrirt, sondern in die saure Lösung sogleich Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis dieselbe damit gesättigt war. Das Filtrat von Schwefelkupfer und Schwefelblei wurde abgedampft, das Eisenoxydul mit chlorsaurem Kali oxydirt, etwas Salzsäure zugefügt und die auf ein geringes Volumen eingeengte Flüssigkeit in der Kälte mit kohlensaurem Natron vollständig ausgefällt. Hierauf wurde tropfenweise so lange Essigsäure zugefügt, bis eine völlig klare braune Lösung von essigsaurem Eisenoxyd und essigsaurem Nickeloxydul entstanden war. Diese liess, nachdem sie mit viel kaltem Wasser verdünnt worden war, in der Siedehitze alles Eisenoxyd absolut frei von Nickel niederfallen.

Das durch Aufgiessen von kochendem Wasser sorgfältigst ausgewaschene und abfiltrirte Eisenoxyd wurde nochmals gelöst und der gleichen Behandlung unterworfen, wobei sich ergab, dass es völlig rein und frei von Nickel war.

Die erhaltene reine Nickellösung ward nahe zum Sieden erhitzt und mit reinem Aetzkali in schwachem Ueberschuss versetzt. Das nach den üblichen Regeln ausgewaschene Hydrat wurde getrocknet, geglüht und im Rose'schen Tiegel durch reines Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wurde auf einem kleinen Filter nochmals mit kochendem Wasser behandelt, um die letzte Spur Alkali zu entfernen, nach Verbrennen des

Filterchens wieder im Wasserstoffstrome erhitzt und sodann gewogen. Die geringe Menge Kieselsäure, welche es enthielt, wurde durch Auflösen des Metalls und Abdampfen zur Trockne abgeschieden, bestimmt und in Abzug gebracht.»

Da ich ausser der genauen Beschreibung der Methode auch von derselben zerriebenen Substanz erhielt, welche bei der Analyse im Mittel 21,85 Proc. Nickel + Kobalt ergeben hatte, und gebeten wurde, diese Probe nochmals zu untersuchen (denn die Zahl 19,63 Proc. hatte ich bei Analyse einer anderen Probe desselben Nickelsteins erhalten), so verband ich mit dieser Analyse eine eingehende Kritik der beschriebenen Methode, um eventuell beweisen zu können, woher die Differenz von mehr als 2 Proc. stamme. Dieser Beweis ist mir vollständig gelungen, wie sich aus Nachstehendem ergeben wird.

Erste Analyse.

1,7454 Grm. der fein zerriebenen Substanz wurden nach oben mitgetheilter Vorschrift mit Schwefel und kohlensaurem Natron geschmolzen, die mit Wasser ausgewaschenen Schwefelmetalle getrocknet und — zur Verbrennung des Filters — bei Luftzutritt geglüht. Als dieselben nun mit rauchender Salpetersäure abgedampft wurden, ging nicht alles Nickel in Lösung. Es wurde daher, um auch diesen Punkt klar zu stellen, die salpetersaure Lösung (A) für sich untersucht, der in Salpetersäure unlösliche Rückstand aber in Salzsäure gelöst. Diese salzsaure Lösung nenne ich a.

Dieser Uebelstand hätte sich offenbar nicht oder in viel geringerem Grade geltend gemacht, wenn nur das Filter, nicht aber der Niederschlag mit dem Filter an der Luft geglüht worden wäre. — Wie der Verfasser der Methode diese Operation selbst ausführte, geht aus der obigen Beschreibung nicht mit völliger Sicherheit hervor.

Aus der salpetersauren Lösung A wurde, genau nach der oben beschriebenenen Methode, erhalten als Product der Reduction:

	18,36 Proc.	
Daraus wurde abgeschieden Kieselsäure . . .	1,03 «	
	Rest:	17,33 Proc.
Aus der salzsauren Lösung a wurde erhalten als Product der Reduction	4,71 Proc.	
Darin Kieselsäure	0,32 «	
	Rest:	4,39 «
	Summa:	21,72 Proc.

somit eine Zahl, die mit der, welche der Verfasser der Methode erhalten hatte, fast genau übereinstimmt.

Es wurden nun die von Kieselsäure befreiten Lösungen von A und a vereinigt, mit kohlensaurem Ammon in starkem Ueberschuss versetzt und längere Zeit bei 50° C. digerirt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, nochmals in Salzsäure gelöst und von Neuem wie zuvor mit kohlensaurem Ammon gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, bei Luftzutritt geglüht, dann im Wasserstoffstrome reducirt und gewogen.

Derselbe betrug 1,69 Proc. und bestand aus Thonerde, Eisenoxyd und Kalk.

Die beiden ammoniakalischen Filtrate wurden mit Essigsäure schwach angesäuert, mit etwas essigsaurem Natron, dann mit Schwefelammonium versetzt, gelinde erwärmt, abfiltrirt und diese Operation mit dem Filtrate wiederholt, bis dasselbe von Schwermetallen völlig frei war. Nach dem Eindampfen mit Salzsäure und nach Abscheidung des ausgeschiedenen Schwefels lieferte die Flüssigkeit bei Zusatz von Ammon und phosphorsaurem Natron einen beträchtlichen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. Aus der gewogenen pyrophosphorsauren Magnesia berechnete sich ein Gehalt von 0,37 Proc. Magnesia.

In dem ausgefällten Schwefelnickel + Schwefelkobalt wurden endlich noch unwägbare Mengen von Mangan und Zink nachgewiesen.

Zusammenstellung.

Gefunden kieselsäurefreies, aber noch unreines Nickel + Kobalt 21,72 Proc.

Hiervon geht ab: Eisen, Thonerde und Kalk .	1,69 Proc.	
Magnesia	0,37 «	
	zusammen	2,06 «
Rest: Nickel + Kobalt, sammt Spuren von Zink und Mangan		19,66 Proc.

Zweite Analyse.

Angewandte Substanz 1,7093 Grm.

Erhalten als Product der Reduction im Ganzen	22,44 Proc.
Darin Kieselsäure	0,59 «
Rest	21,85 Proc.

Hiervon geht weiter ab: Thonerde, Eisen u. Kalk	1,92 Proc.	
Magnesia	0,32 «	
zusammen		2,24 Proc.
Rest: Nickel + Kobalt (mit unwägbaren Spuren von Mangan und Zink)		19,61 Proc.

Man ersieht aus diesen Darlegungen aufs Deutlichste, dass die Analysen, ausgeführt nach der oben angegebenen Methode, auch dieselben Resultate lieferten, welche der Verfasser der Methode erhalten hatte, und weiter, dass diese Resultate deshalb um mehr als 2 Proc. falsch und zwar zu hoch ausfallen mussten, weil das gewogene Reductionsproduct ausser Nickel, Kobalt und Kieselsäure auch noch Thonerde, Eisen, Kalk und Magnesia enthielt.

Ich lasse schliesslich noch die Beschreibung des Verfahrens folgen, welche ich bei Analyse Nickel und Kobalt enthaltender Erze stets einhalte und einhalten lasse, obgleich dasselbe — abgesehen von einer früher nicht angewandten Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt von Zink — keine neuen Trennungsmethoden, sondern nur bewährte alte in richtiger Combination enthält. Ich fasse dabei jedoch nur den Fall in's Auge, wenn bloss der Gehalt an Nickel und an Kobalt ermittelt werden soll.

Man behandelt das fein gepulverte Mineral oder Hüttenproduct mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure bis alles Lösliche gelöst ist, verdampft wiederholt mit Salzsäure bis fast zur Trockne, um den Ueberschuss der Salpetersäure zu verjagen, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf und filtrirt. Bleibt ein Rückstand, der nicht völlig weiss ist, so schmelzt man denselben mit saurem schwefelsaurem Kali, behandelt die Schmelze mit Salzsäure und Wasser und filtrirt die Lösung zur ersten.

Man fällt jetzt aus der Salzsäure in genügender Menge enthaltenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff alle fällbaren Metalle aus, wobei es sich empfiehlt das Gas erst bei etwa 70° C., dann auch noch in der Kälte einzuleiten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird erst so, dann unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure erhitzt, so dass das Eisenoxydul völlig in Eisenoxyd übergeht. Man setzt nunmehr Ammon im Ueberschuss zu, filtrirt das unreine Eisenoxydhydrat ab, wäscht es etwas aus, löst es in Salzsäure, verdünnt die Lösung stark, setzt Salmiak zu, und dann in der Kälte so lange eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammon, bis die Flüssigkeit ein trübliches Ansehen annimmt, aber noch keinen Niederschlag erkennen lässt. Beim Stehen darf sie nicht wieder klar,

sondern sie muss eher trüber werden. Die Reaction der Flüssigkeit ist in diesem Zeitpunkte noch eine deutlich saure. Man erhitzt jetzt zum Sieden, wäscht den Niederschlag von basischem Eisenoxydsalz erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedend heissem Wasser aus und prüft alsdann einen Theil des basischen Eisensalzes durch Lösen in Salzsäure, Wiederholen der basischen Fällung und Prüfung des Filtrates mit Schwefelammonium, ob dasselbe auch sicher ganz nickelfrei ist. Fände sich bei dieser Operation noch ein kleiner Nickelgehalt, so müsste der ganze Niederschlag in Salzsäure gelöst und das Eisenoxyd nochmals in gleicher Weise als basisches Salz abgeschieden werden. Die zwei, beziehungsweise drei Filtrate, welche das Nickel und Kobalt enthalten, werden nun zunächst mit Essigsäure angesäuert und durch Abdampfen concentrirt. Scheidet sich dabei eine geringe Menge eines Niederschlages (Eisenoxyd- oder Thonerde-Hydrat) aus, so filtrirt man ab, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt mit Ammon im Ueberschuss und wiederholt diese Operation noch einmal. Die abfiltrirte, genügend eingeengte, alles Nickel und Kobalt enthaltende Lösung versetzt man nunmehr mit kohlensaurem Natron, bis die Reaction deutlich alkalisch ist, fügt Essigsäure zu bis zum starken Vorwalten, setzt zu der klaren Flüssigkeit 30—50 CC. einer Lösung von essigsaurem Natron (1 : 10) und leitet in die auf etwa 70^0 C. erwärmte Flüssigkeit andauernd Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten. Nach beendigter Ausfällung filtrirt man den Niederschlag von Schwefelnickel und Schwefelkobalt ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Das Filtrat concentrirt man durch Eindampfen, setzt Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und dann Essigsäure zu und gewinnt so oft noch eine zweite geringe Fällung von Schwefelnickel und Schwefelkobalt. Der Vorsicht halber prüfe man das Filtrat in gleicher Weise nochmals, um ganz sicher zu sein, alles Nickel und Kobalt in Gestalt von Schwefelmetallen zu haben.

Man behandelt nun das getrocknete Schwefelnickel und Schwefelkobalt sammt der Filterasche mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung und Lösung der Metalle, verdampft mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu verjagen, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt die Lösung, am besten in einer grossen Platinschale, mit reiner Kalilauge. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Vollständigste durch Decantation und zuletzt auf dem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen, an der Luft bis zur völligen Einäscherung des Filters erhitzt und im Rose'schen Tiegel im Strom reinen Wasserstoffes geglüht bis zu völlig

constantem Gewichte. Man behandelt nun zunächst das metallische Nickel und Kobalt im Tiegel mit siedendem Wasser. Sollte dies alkalische Reaction, Gehalt an Chlor oder Schwefelsäure zeigen und auf Platinblech verdampft einen Rückstand lassen, so müsste man die Metalle mit siedendem Wasser erschöpfen, nochmals im Wasserstoffstrome glühen und wieder wägen.

Die Metalle löst man nunmehr in Salpetersäure, wobei in der Regel eine geringe Menge Kieselsäure ungelöst bleibt. Man sammelt sie auf einem kleinen Filterchen und bestimmt ihr Gewicht. Die salpetersaure Lösung neutralisirt man fast mit Ammon, fügt dann kohlensaures Ammon im Ueberschuss zu, erwärmt gelinde längere Zeit, filtrirt den meist entstehenden geringen Niederschlag von Eisenoxydhydrat- und Thonerdehydrat ab, löst ihn in Salzsäure, fällt die Lösung in gleicher Weise nochmals mit kohlensaurem Ammon, glüht den kleinen Niederschlag erst so, dann im Wasserstoffstrom und zieht sein Gewicht sammt dem der Kieselsäure von dem Gewichte der Metalle ab.

Wie leicht zu ersehen, wird es in den meisten Fällen zulässig und zeitersparend sein, das kleine Filter mit Kieselsäure und das mit Thonerde und Eisenoxyd in demselben Tiegelchen einzuäschern und somit — nach dem Glühen im Wasserstoffstrome — beide Verunreinigungen zusammen zu wägen. Sollte jedoch die Kieselsäure oder die Thonerde etc. in Folge eines Gehaltes an Kobalt bläulich erscheinen, so müsste jene oder diese mit etwas kohlensaurem Alkali geschmolzen und dann die Kieselsäure, beziehungsweise Thonerde etc. rein abgeschieden und zur Wägung gebracht werden.

Enthalten die Erze oder Hüttenproducte Zink, so würde das nach dem angegebenen Gange erhaltene Nickel + Kobalt zinkhaltig sein, weil das Zink weder beim Fällen der Oxydhydrate mit überschüssiger Kalilauge, noch beim Glühen der Oxyde im Wasserstoffstrome irgend vollständig entfernt werden kann. Man versetzt daher in diesem Falle die durch Auflösung des Schwefelnickels und Schwefelkobalts erhaltene salzsaure Lösung, nachdem man sie auf ein kleines Volumen gebracht hat, mit kleinkrystallisirtem reinem Salmiak und zwar mit so viel, dass auf 0,2 Grm. Zinkoxyd etwa 5 Grm. Salmiak kommen, trocknet die feuchte Salzmasse auf dem Wasserbade ein und erhitzt vorsichtig bis aller Salmiak und mit diesem alles Zink entfernt ist. Man löst den Rückstand, der aus metallischem Nickel und Kobalt besteht, in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, verdampft den grössten Theil der überschüssigen

freien Säure, fällt dann mit Kalilauge und behandelt überhaupt im Weiteren ganz wie oben angegeben.

Beim Glühen von Chlorkobalt oder Chlornickel mit Salmiak entsteht nicht der geringste Verlust an diesen Metallen, während das Zink leicht und vollständig entfernt wird.

20 CC. einer Lösung von reinem Chlornickel lieferten:

a) direct mit Kalilauge gefällt etc. 0,1111 Grm. reines Nickel und

b) nach Zusatz von 0,25 Grm. in Salzsäure gelösten Zinkoxyds, nach dem Eintrocknen mit 5 Grm. Salmiak, gelindem Glühen bis zur Entfernung allen Salmiaks und Behandeln des Rückstandes wie angegeben, 0,1114 Grm. reines Nickel.

Ganz ähnliche Resultate wurden auch mit Chlorkobalt erhalten.

Soll Nickel und Kobalt gesondert bestimmt werden, so verdampft man die ammoniakalischen Filtrate, welche bei Bestimmung der den Metallen beigemengten Verunreinigungen erhalten worden sind, zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch gelindes Erhitzen, löst den Rückstand in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und scheidet, wenn viel Nickel und wenig Kobalt zugegen, letzteres als salpetrigsaures Kobaltoxydkali ab, — ist dagegen viel Kobalt und wenig Nickel zugegen, so empfiehlt es sich weit mehr, die Lösung der Chlormetalle mit Cyankaliumlösung im Ueberschuss zu versetzen und aus der Flüssigkeit, nach Zusatz reiner Kalilauge, das Nickel durch Erwärmen mit Brom als schwarzes Nickeloxydhydrat niederzuschlagen. Im ersteren Falle löst man das salpetrigsaure Kobaltoxydkali, im letzteren das Nickeloxydhydrat in Salzsäure, fällt mit Kalilauge und bestimmt als Metall. Aber auch bei diesen Bestimmungen muss der Wägung eine Prüfung auf Kieselsäure und in kohlensaurem Ammon unlösliche Verunreinigungen folgen.

Vermeidung der Explosionen beim Gebrauche von Wasserstoff-Entwickelungs-Apparaten.

Von

R. Fresenius.

(Hierzu Fig. 4 auf Taf. I.)

Die zwar leicht zu vermeidenden, aber erfahrungsmässig oft vorkommenden Explosionen bei unvorsichtigem Gebrauche von Wasserstoffentwicklungs-Apparaten lassen sich vollkommen verhüten, wenn man am Aus-

gangsende des Apparates, also nach der Waschflasche, ein kleines Röhrchen einschaltet, welches zwischen Baumwolle eingepresste Scheibchen Drahtnetz enthält. Fig. 4 auf Taf. I. stellt die einfache Vorrichtung dar, wie sie sich in meinem Laboratorium dauernd bewährt hat.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Ueber technisch-chemische Gasanalyse. — Auf der 45ten Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Leipzig (im August 1872) hielt Dr. Clemens Winkler in der Section für Chemie einen Vortrag über technisch-chemische Gasanalyse, den er nun in etwas erweiterter Form im Journal f. prakt. Chemie **6**, 203 veröffentlicht hat. Da die ausführliche Abhandlung nicht wohl einen Auszug gestattet, so bringe ich dieselbe, einem Wunsche des Verfassers entsprechend, hier unverändert zum Abdruck.

«Wenige Jahrzehnte erst sind verflossen seit der Zeit, wo die Chemiker sich zur Ausführung ihrer mannigfaltigen Untersuchungen fast ausschliesslich der Gewichtsanalyse bedienten. Das allmähliche Anwachsen der Wissenschaft indess, sowie besonders die Ausbreitung der chemischen Fabrikindustrie und die sich daran knüpfende Garantieleistung für den Gehalt der auf den Markt gebrachten chemischen Producte, drängten nach und nach dahin, sich nach einfacheren, besonders zeitsparenden Untersuchungsweisen umzusehen und so entwickelte sich allgemach die Methode der Maassanalyse, die, mit Alkalimetrie und Acidimetrie beginnend, bald zu grosser Vollkommenheit gelangte, so, dass sie heute auf alle wichtigeren Stoffe Anwendung findet und in jedem chemischen Laboratorium gehandhabt wird.

Die Vortheile, welche wir der Maassanalyse zu danken haben, sind mehrfacher Art. Die Ersparniss an Zeit und Arbeit, mit welcher dieselbe verbunden ist, kommt durchaus nicht allein der Bequemlichkeit zu

Güte; sie hat tiefer gehende Folgen gehabt und ist für die gesammte chemische Wissenschaft, die theoretische wie die praktische, von nicht zu unterschätzendem Nutzen gewesen. Es lässt sich nicht leugnen, dass mit dem Aufkommen zuverlässiger Titrirmethoden die chemische Industrie viel von der früheren Empirie abgestreift und ein mehr wissenschaftliches Gewand angezogen hat. Denn von dem Zeitpunkte an, wo der Techniker in Besitz solch' einfacher Methoden gelangte, begann er auch eigentlich erst recht zu untersuchen, und die Folge davon war, das man altgewohnte, seit Langem empirisch betriebene Processe klar durchschauen lernte, sie verbesserte, vervollkommnete, neue hinzufügte, dass man zu rechnen begann, manches Abfallproduct verwerthbar machte, manchen Schatz, den frühere Generationen achtlos liegen gelassen hatten, an's Licht zog und im Allgemeinen präciser, exacter, wissenschaftlicher arbeiten lernte.

Aber, so Bedeutendes auch die neuere Zeit auf dem Gebiete technisch-chemischer Untersuchungen und insbesondere dem der Volumetrie geleistet hat, so erstrecken sich diese Leistungen doch fast ausschliesslich auf die quantitative Bestimmung fester und flüssiger Körper, sofern man nämlich mit dem Begriff Maassanalyse oder Titrirkunst die Vorstellung einer einfachen, selbst minder geübten Händen möglichen Ausführung chemischer Untersuchungen verbindet. Die quantitative Zerlegung von Gasgemengen, die Eudiometrie, stützt sich zwar ebenfalls auf volumetrische Messung und gehört eigentlich in das Capitel der Maassanalyse; aber sie ist so eigenartig, sie erfordert so tiefe wissenschaftliche Kenntnisse, so kunstgeübte Hände und so mannigfaltige Apparate, dass sie in ihrer jetzigen Gestalt eine Sonderstellung einnehmen muss und nicht so leicht Gemeingut der technischen Chemiker werden wird.

Angesichts der gemeinnützigen Folgen, welche die Einführung der heutigen Titrirkunst mit sich brachte, muss es nun überaus wünschenswerth erscheinen, in Besitz eines Verfahrens zu kommen, welches auch die volumetrische Bestimmung von G a s e n auf einfachem, praktischem Wege möglich macht; eines Verfahrens, welches weder einen bedeutenden Zeitaufwand, noch complicirte Apparate, noch umfassende chemische Kenntnisse erfordert und welches nöthigenfalls, gleich einer Titrirprobe, von Laien ausgeführt werden kann. Die Erfüllung dieses Wunsches stellt sich aber als gebieterische Nothwendigkeit dar, wenn man sich vergegenwärtigt, wie mangelhaft die Kenntniss von der Zusammensetzung solcher Gase ist, wie die Industrie sie tagtäglich in den gewaltigsten Massen producirt, welche Schätze an Stoff und Wärme sich vielleicht gewinnen,

verwerthen liessen, wenn man jederzeit mit leichter Mühe im Stande wäre, die bei irgend welchem Verbrennungsprocess entstehenden gasförmigen Producte, die jetzt ungekannt durch die Schornsteine entweichen, quantitativ zu untersuchen, zu welch' nutzbringenden Rückschlüssen auf die Quellen, welchen solche Gase entstammen, man gelangen würde.

Es sei z. B. bezüglich der Verbrennung bemerkt, dass die Zahl der Ofenconstructionen für technische Zwecke Legion ist; dass man am Verhältniss von Rostfläche zu Essenquerschnitt hundertfältig variirt hat und dass man sich bei allen diesen Variationen einzig von der Erfahrung leiten liess, sich der rohen Empirie in die Arme warf. Und doch dürfte es zu den Aufgaben der technischen Chemie, zu den Obliegenheiten des Chemikers gehören, auf Grund von volumetrischen Untersuchungen genau angeben zu können, welche Ofenconstruction in diesem und welche in jenem Falle die richtige sei, in welcher Weise die Verbrennung zu verlaufen habe, auf welches Maass der Sauerstoffgehalt der in die Esse ziehenden Gase beschränkt sein müsse, und bis zu welchem Grade der Ballast des wärmeentführenden Stickstoffs darin vertreten sein dürfe. Die Wichtigkeit derartiger Bestimmungen hat in neuerer Zeit der Process der Schwefelsäurefabrikation dargethan, welcher nur dann einen normalen, regelrechten Verlauf nimmt, wenn der Gehalt der aus den Bleikammern austretenden Gase an Sauerstoff ein gewisses Maass nicht überschreitet.

Es ist sicher anzunehmen, dass es ähnliche Bedingungen zu erfüllen gilt, wo es sich darum handelt, durch Verbrennung von Kohle den grösstmöglichen Wärmeeffect zu erreichen. Wie bei der Knallgasflamme der höchste Hitzgrad nur durch eine richtige Stellung der Gashähne, durch die entsprechende Vertheilung von Wasserstoff und Sauerstoff hervorgebracht werden kann, so kommt bei der Verbrennung von Kohlen auf Rosten, oder bei der Heizung mit Generatorgasen Alles auf die richtig bemessene Luftzufuhr an. Wird man in diesen Fällen auch jederzeit mit einem gewissen Sauerstoffüberschuss arbeiten müssen, so liegt doch auf der Hand, dass dieses Plus auf das niedrigste Maass zu beschränken ist, wenn man nicht Einbusse an Wärme erleiden will; es ist zu bedenken, dass der Sauerstoff der Luft, welcher die Verbrennung unterhält, mit dem Vierfachen seines Volumens an Stickstoff vergesellschaftet ist und dass in Folge dessen der Wärmeverlust, welchen ein bestimmtes Quantum überschüssig abziehender Sauerstoff verursacht, durch diesen Stickstoff sich verfünffacht. Es erscheint somit geboten, genau auszumitteln, wie die Verbrennungsgase beschaffen sein müssen, wenn die Ver-

brennung den höchstmöglichen Wärmeeffect geben soll; durch chemische Untersuchung nachzuweisen, ob eine Feuerung, z. B. ein Flammofen, eine Dampfkesselanlage u. dgl. zweckentsprechend, rationell construirt sei und sich auf solche Weise jederzeit eine klare, auf Zahlen basirte Vorstellung vom Verlaufen und Ausbringen, von der Zufuhr und Abfuhr an Brennstoff bei irgend einem Verbrennungsprocess zu verschaffen. Eine solchen Anforderungen genügende Untersuchungsmethode würde in unserem Zeitalter, welches den grössten Theil seiner Arbeitsleistung der Verbrennungswärme verdankt, nicht allein wissenschaftliche, sie würde auch national-ökonomische Bedeutung haben.

Es sei ferner in Kürze auf jene anderen Gasgemenge hingewiesen, welche die chemische und metallurgische Industrie erzeugt. Ich erinnere hier zunächst an die Gichtgase der Hohöfen und anderer Schmelzapparate von Schachtform, bei welchen namentlich die Feststellung des zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd herrschenden Verhältnisses hohes Interesse gewähren würde; ferner an die Gase der Siemens'schen Generatoröfen vor und nach der Verbrennung, an die gasförmigen Producte, welche während der verschiedenen Perioden des Bessemerprocesses dem Converter entströmen, an das Chlorwasserstoffgas der Sulfatöfen, an die schweflige Säure der Röstgase, an das Stickoxyd und die salpetrige Säure, welche sich bei der Schwefelsäurefabrikation bilden, und von denen letztere in den Gay-Lussac-Thürmen zur Absorption gelangt.

Diese Hinweise dürften genügen, die Wichtigkeit technisch-chemischer Gasuntersuchungen darzuthun. Wenn ich es nun unternahm, einen hierzu geeigneten Weg auszumitteln, so konnte dieses Unternehmen im Wesentlichen nichts Anderes sein, als ein Versuch, den classischen gasometrischen Methoden des grossen Meisters Bunsen eine den Bedürfnissen der Praxis entsprechende Umgestaltung zu geben und dabei besonders auf die Anwendung wässeriger Sperrflüssigkeiten, anstatt des Quecksilbers, sowie auf die Umgehung der Correctionen für Temperatur und Luftdruck, Bedacht zu nehmen. Einen Fingerzeig zur Erreichung dieses Zweckes fand ich in A. W. Hofmann's «Einführung in die moderne Chemie», welche den Anlass zur Construction des Apparates gab, dessen ich mich bei meinen Untersuchungen bediente und welchen näher zu beschreiben ich mir im Nachstehenden erlaube.

Dieser Apparat*) besteht in der Hauptsache aus einer zweischenkligen

*) Zu beziehen von Franz Hugershoff in Leipzig, Schillerstrasse 3.

Röhre (Fig. 1), deren einer Schenkel A durch zwei schwach gefettete Glashähne, a und b, luftdicht abgeschlossen werden kann. Der Inhalt des abgeschlossenen Theils beträgt ungefähr 100 CC. und ist ein für allemal genau gemessen und auf der Röhre verzeichnet worden. Diese Röhre, welche wir die M e s s r ö h r e nennen wollen, ist von Hahnschlüssel zu Hahnschlüssel in Cubikcentimeter und deren Decimalen ($^1/_5$ CC.) getheilt und zwar erstreckt sich diese Theilung auch auf die in der Nähe der Hähne befindlichen Röhrenverjüngungen.

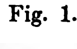
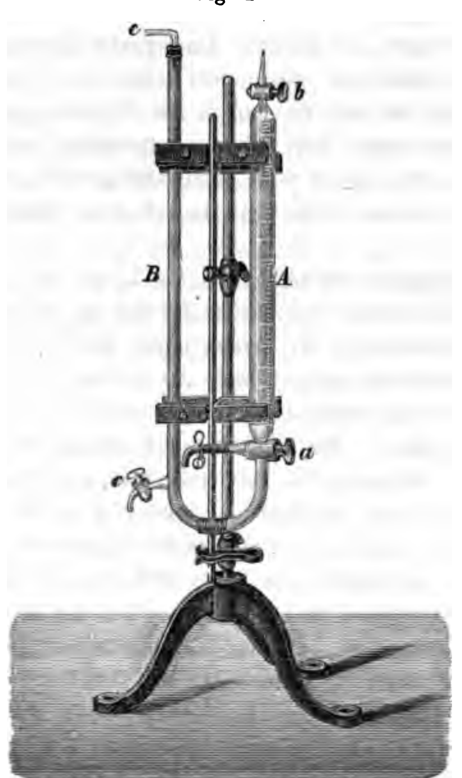


Fig. 1.



Die Messröhre dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases und wird damit gefüllt, indem man dieses bei geöffneten Hähnen so lange durchsaugt, bis man sicher ist, alle Luft verdrängt zu haben, worauf zuerst der die Communication mit dem Aspirator vermittelnde und sodann der entgegengesetzte Hahn geschlossen wird. Wird die Füllung der Röhre nicht durch Ansaugen bewerkstelligt, sondern erfolgt sie durch Zuleiten des Gases aus einem Entwickelungsapparate oder einem Gasometer, also unter dem Druck einer Flüssigkeitssäule, so schliesst man ebenfalls den Abzugshahn der Messröhre zuerst, den Zuleitungshahn zuletzt, beseitigt aber den Ueberdruck durch momentanes Oeffnen des einen Hahnes und stellt auf solche Weise das Gleichgewicht mit der äusseren Luft her. Man hat ferner darauf zu achten, dass das zur Untersuchung gelangende Gas mit Wasserdampf gesättigt sei. Deshalb empfiehlt es sich, die Gase vor dem Einführen in die Messröhre durch einen feuchten Baumwollenbausch passiren zu lassen,

welcher gleichzeitig dazu dient, mechanisch beigemengte Unreinigkeiten, wie Russ, Flugstaub u. dgl. zurückzuhalten.

Wenn die Messröhre A unter Beobachtung der soeben gegebenen Regeln gefüllt ist, wozu in den meisten Fällen die Zeitdauer von einer Minute genügen wird, so schreitet man zur Bestimmung der einzelnen Gasbestandtheile, welche auf absorptiometrischem Wege erfolgt. Zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit dient der Röhrenschenkel B. Je nach Erforderniss wählt man denselben enger oder weiter und verbindet ihn am tiefer gelegenen Ende durch Ueberschieben eines Stückes Kautschukrohr mit der Messröhre A. Diese Art der Verbindung hat sich in jeder Beziehung als zweckmässig erwiesen; sie gestattet das separate Einspannen jeder Röhre in's Stativ, sie macht die rasche und mühelose Reinigung jedes einzelnen Schenkels möglich und vermindert die Zerbrechlichkeit des Apparates ganz ausserordentlich. Seit ich sie angewendet, ist mir noch kein Apparat zerbrochen, trotz mehr denn hundertfältiger Benutzung und obschon die Reinigung in vielen Fällen den Händen eines Arbeiters überlassen werden musste.

Beim Eingiessen der Absorptionsflüssigkeit in die Röhre B bildet sich unterhalb des an der Messröhre befindlichen Hahnes a eine Einsackung von Luft, welche zunächst entfernt werden muss. Zu dem Ende ist dieser Hahn mit zwei Durchbohrungen versehen; die eine ist eine gewöhnliche Querdurchbohrung und vermittelt die Communication beider Röhrenschenkel, die zweite geht in der Richtung des Hahnschlüssels, welcher in eine Röhrenspitze ausläuft, die ihrerseits wieder durch ein Stück Kautschukschlauch und einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, die eingesackte Luft durch die Längsdurchbohrung des Hahnes a austreten zu lassen und, wenn dies geschehen, die nachdrängende Flüssigkeit durch Schliessen des Quetschhahnes am Ausfluss zu verhindern. Ausserdem gestattet diese Hahnconstruction, die Messröhre direct mit der äusseren Luft in Verbindung zu setzen. Die verschiedenen Stellungen, welche man dem Hahn a zu geben vermag, sind aus nachfolgenden Skizzen (Fig. 2) ersichtlich: Stellung a verbindet beide Röhrenschenkel, Stellung b verbindet B mit der äusseren Luft und Stellung c vermittelt die Communication der letzteren mit der Messröhre A.

Nach erfolgter Füllung der Messröhre mit dem Gasgemenge befand sich der Hahn a in Stellung b und ein vorsichtiges Lüften des Quetschhahnes bewirkte die Verdrängung der eingesackten Luft durch die in

Fig. 2a.

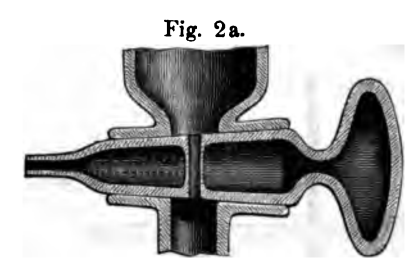


Fig. 2b.

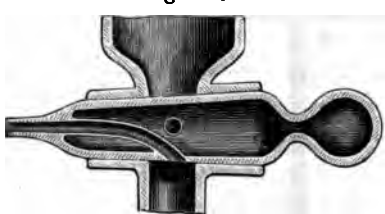


Fig. 2c.

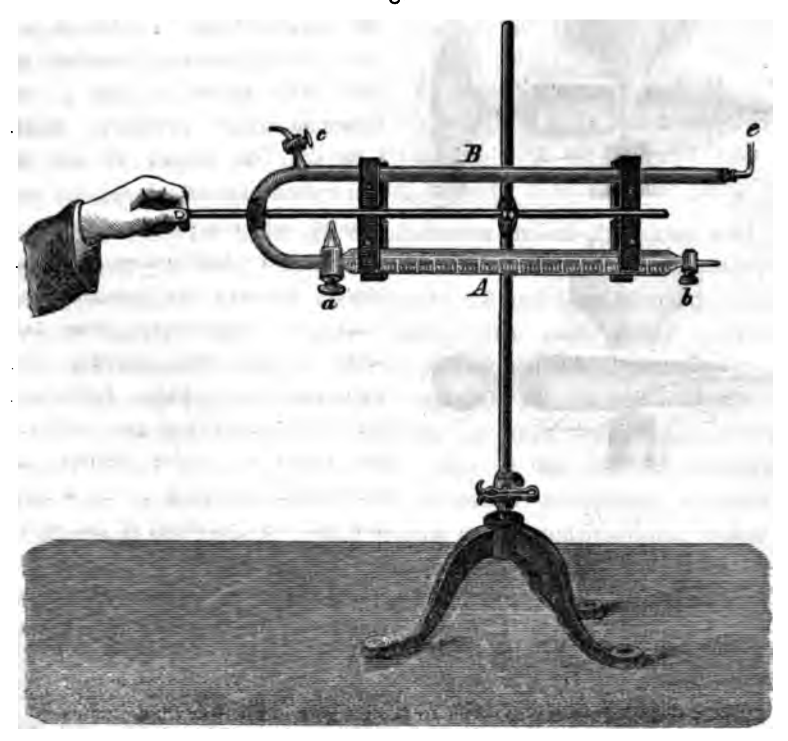


B befindliche Flüssigkeit. Gas und Flüssigkeit sind nun nur noch durch den Hahnschlüssel a getrennt und durch eine Drehung desselben um 90⁰ erhält dieser die Lage a, die Communication zwischen beiden Schenkeln ist hergestellt und die Absorption beginnt, unterstützt vom Drucke der Flüssigkeitssäule. Um sie jedoch zu beschleunigen, ist das Stativ, welches die Schenkelröhre trägt, so eingerichtet, dass man diese wechselweise vertikal und horizontal stellen kann. Bevor man ihr Horizontalstellung gibt, hat man den Hahn a in die frühere abschliessende Stellung b zu bringen und auf den Schenkel B ein rechtwinkelig gebogenes Rohr e aufzusetzen, welches beim Neigen des Apparates den Ausfluss der Flüssigkeit verhindert. Bei der Horizontalstellung der Röhre erfolgt nun die Absorption äusserst lebhaft, wie man wahrnimmt, wenn man der Röhre wieder vertikale Lage gibt und den Hahn a aufs Neue öffnet. Sofort dringt ein weiteres Quantum Flüssigkeit mit Beschleunigung, ja mit Heftigkeit, in die Messröhre ein. Dieses, die Operation ganz ausserordentlich fördernde Wenden des Apparates setzt man, unter jedesmaligem Abschliessen des Hahnes a, solange fort, bis kein weiteres Eindringen von Flüssigkeit mehr bemerkt werden kann, wozu in den meisten Fällen eine Zeitdauer von wenigen Minuten erforderlich ist.

Es gilt nun noch, die Flüssigkeit in beiden communicirenden Röhren gleich hoch zu stellen, was man durch den Abflusshahn c bewerkstelligt. Das nach A eingetretene Flüssigkeitsvolumen in Kubikcentimetern entspricht demjenigen des absorbirten Gases und wenn man dasselbe mit 100 multiplicirt und durch den Gesammtinhalt der Messröhre dividirt,



Fig. 3.



so erhält man den Gehalt des Gasgemenges an dem zu ermittelnden Gasbestandtheil in Volumprocenten ausgedrückt.

Aus dem Vorstehenden wird ersichtlich, dass man nur einen Gasbestandtheil, oder die Summe mehrerer, auf einmal zu bestimmen vermag. Handelt es sich um die Ausführung einer ganzen Analyse, so wendet man zweckmässig eben so viele Apparate an, als man Bestimmungen zu machen hat. Man koppelt dieselben durch Kautschukschläuche aneinander, saugt sie gemeinsam voll und hat nur eine der Zahl der Apparate entsprechende Anzahl genau bestimmter Gasvolumina dicht abgeschlossen zur Verfügung, welche unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen und mit Wasserdampf gesättigt zur Absperrung gelangten, so, dass, da es sich nur um die Feststellung der Volumverhältnisse handelt, die üblichen Correctionen entbehrlich werden. Die Bestimmungen selbst nehmen so wenig Zeit in Anspruch, dass man während derselben keine

Veränderung des Gasvolumens durch Temperaturwechsel zu befürchten hat, nur muss man Sorge tragen, dass die verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten gleichen Temperaturgrad besitzen, was sich einfach durch deren gemeinsame Aufbewahrung in einem und demselben Raume erreichen lässt. In dem vorgeschriebenen, häufigen Wenden des Apparates, was die Flüssigkeit mit allen Schichten des Gases in innige Berührung bringt, hat man überdies ein Ausgleichsmittel für die Temperatur, welches die Anbringung eines äusseren Wassermantels entbehrlich macht.

Dass man auch das zu untersuchende Gas nicht bei jeder beliebigen Temperatur in die Messröhre einfüllen kann, bedarf kaum der Erwähnung. Am richtigsten ist es, ihm die Mittelwärme der Absorptionsflüssigkeiten zu geben, indem man mit diesen zusammen eine kleine Waschflasche aufbewahrt, die mit Quecksilber gefüllt ist und welche die Gase vor dem Einfüllen in die Messröhre passiren müssen. Vermöge seiner Wärmeleitungsfähigkeit bildet das Quecksilber ein gutes, schnell wirkendes Ausgleichsmittel und nur in ganz besonderen Fällen, z. B. bei Gasen, die einem in hoher Hitze stehenden Ofen entnommen werden, wird man für weitere Kühlvorrichtungen zu sorgen haben. Anstatt der Quecksilberflasche kann man mit gleichem Erfolge ein mit Platindrahtgewirre gefülltes Rohr einschalten.

Handelt es sich um die Bestimmung relativ geringer Mengen eines Gasbestandtheils, so wird sich eine etwas veränderte Construction der Messröhre nöthig machen. Der untere, dem Hahn a zunächstliegende Theil derselben würde dann eine fortgesetzte Verjüngung erfahren müssen, welche eine genauere Eintheilung — vielleicht auf $^1/_{20}$ CC. — zuliesse (Fig. 4). Dafür brauchte die Graduirung sich nicht auf die ganze Röhre zu erstrecken und würde mit etwa 10—15 CC. beendet werden können. Derartig abgeänderte Apparate dürften sich in vielen Fällen als brauchbar erweisen und namentlich würde ihre Aufstellung und tägliche Handhabung bei meteorologischen Stationen die Kenntniss vom Gehalte der Atmosphäre an Wasserdampf und Kohlensäure beträchtlich erweitern.

Ich gehe nun zu den Bestimmungsweisen der einzelnen Gasarten über. Soweit mir bis jetzt eine hinlängliche Ausmittelung und Prüfung derselben möglich war, werde ich ihre Brauchbarkeit durch Zahlen zu belegen suchen; wo solche Zahlenangaben fehlen, darf man annehmen, dass die Untersuchungen noch nicht hinlänglich weit vorgeschritten sind, um der Oeffentlichkeit übergeben werden zu können.

Zunächst handelte es sich um die Herstellung von Gasgemengen von genau bekanntem Gehalte. Hierbei wurde, da vollkommenere Einrichtungen mangelten, folgender Weg eingeschlagen:

Fig. 4.

Die Röhre A wurde in vertikaler Richtung in einen Retortenhalter gespannt und zwar so, dass der doppelt durchbohrte Hahn a nach oben, der einfache, b, nach unten zu stehen kam (vergl. Fig. 5). Der Röhrenausläufer des letzteren tauchte bis zum Hahnschlüssel in Quecksilber, während das entgegengesetzte Ende der Messröhre mit einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe in Verbindung stand. Sobald diese bei geöffneten Hähnen in Gang gesetzt wurde, stieg das Quecksilber in der Messröhre empor und sowie dieses die Durchbohrung des Hahnes a erreicht hatte, die Füllung somit beendet war, wurde Hahn b geschlossen, um das weitere Nachdringen von Quecksilber zu verhindern. Dem Hahn a wurde hierauf die Stellung b (S. 80) gegeben und der Apparat von der Luftpumpe abgenommen.

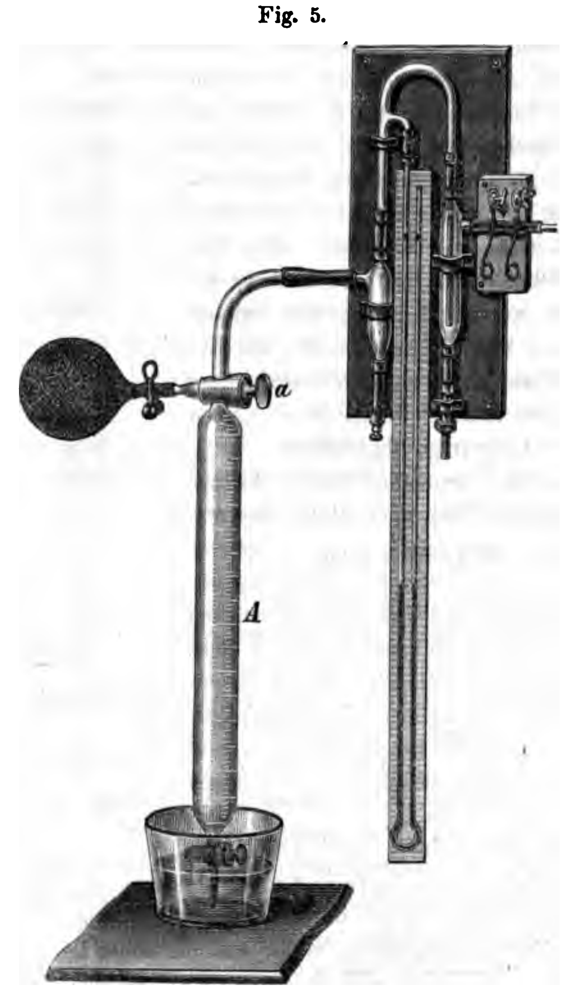
Es galt nun, das in der Röhre befindliche Quecksilber durch entsprechende Mengen derjenigen Gase zu verdrängen, aus denen das Gasgemisch zusammengesetzt werden sollte. Da dies unter dem herrschenden Atmosphärendrucke zu geschehen hatte und jeder Ueberdruck vermieden werden musste, so konnte die Einfüllung des Gases nicht direct aus dem Entwickelungsapparate oder Gasometer erfolgen; es wurde deshalb ein kleiner Kautschukballon wiederholt entleert, bis alle Luft beseitigt war, worauf die letzte Füllung durch einen Quetschhahn abgeschlossen und zum Versuche verwendet wurde.

Nachdem der gefüllte Ballon durch ein kurzes Stück Kautschukrohr mit dem Röhrenansatze des Hahnes a verbunden worden war, wurde der Quetschhahn geöffnet; während in Folge dessen ein Theil des Gases ausströmte, der Ballon seine Spannung verlor und die in der Längsdurchbohrung des Hahnes a befindliche Luft ausgetrieben wurde, gab man letztgenanntem Hahn die Stellung c und stellte auf diese Weise die Communication zwichen Ballon und Messröhre her. Oeffnete man nun den Hahn b, so floss Quecksilber aus und an seine Stelle trat das im Ballon befindliche Gas, ohne dass irgend welcher Ueberdruck stattfand.



Hatte man auf solche Weise die Messröhre bis zu einem gewissen Grade mit irgend einem Gase gefüllt, so wurde der Hahn b geschlossen, worauf die Ablesung und Notirung erfolgte. Der Hahn a erhielt sodann die frühere Stellung b und es wurde ein zweiter, mit einem andern Gase gefüllter Ballon angesetzt, worauf die eben beschriebene Operation sich wiederholte, bis alles Quecksilber ausgeflossen war. Nun folgte beiderseitiger Abschluss der Messröhre und zwar erhielt hierbei der Hahn a die Stellung b, so dass Alles zur Ausführung der nachfolgenden absorptiometrischen Bestimmung vorbereitet war. Man brachte hierauf die Messröhre in ihr Stativ zurück, wobei man ihr die gehörige, aus Fig. 1 ersichtliche Stellung gab, verband sie mit der Röhre B und bestimmte durch ein geeignetes Absorptionsmittel das eine der eingefüllten Gase. Die Differenz ergab den Gehalt am anderen.

Fig. 5.



Um sich Gasmischungen von bekanntem Gehalte in grösseren Quantitäten zu bereiten und damit ganze Analysen auszuführen, wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Als Sperrflüssigkeit musste, in Ermangelung

hinreichender Mengen Quecksilber, Wasser dienen, welches vor dem Gebrauche mit allen den Gasen gesättigt wurde, mit denen es später in Berührung kommen sollte. Es wurden zu diesen Versuchen überhaupt nur solche Gase gewählt, die minder löslich in Wasser sind und die Sättigung durch mehrstündiges Einleiten derselben herbeigeführt. Mit dem so behandelten Wasser wurde ein Gasometer vollständig angefüllt und dieses sodann wieder durch verschiedene Gasarten verdrängt. Um jeden Ueberdruck zu vermeiden, war in die untere Ausflussöffnung des Gasometers ein drehbares Rohr eingesetzt, wie dies in der Figur im nächsten Hefte angedeutet und in Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, II. Aufl. S. 458 näher beschrieben ist. Das durch das Gas verdrängte Wasser wurde in graduirten Cylindern aufgefangen; sein Volumen entsprach demjenigen des eingetretenen Gases. Auf solche Weise wurden nach und nach verschiedene Gase eingefüllt und da es sich hierbei um grössere Volumina, bis zu mehreren Litern, handelte, so waren wesentliche Fehler nicht zu befürchten. Bei nachheriger Ausführung der Analyse wurden die verschiedenen Apparate durch einfache Zuleitung aus dem Gasometer mit dem Gasgemenge gefüllt, ganz so, wie es im Eingange beschrieben worden ist.

Im Nachstehenden folgt nun die Beschreibung der Bestimmungsmethoden, wie sie auf die einzelnen Gase Anwendung fanden.

1. Wasserdampf.

Wie bereits erwähnt worden ist, werden alle Gase in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande gemessen. Die Bestimmung des vorhandenen Wassers ist nicht in jedem Falle nöthig, z. B. da nicht, wo es sich nur um die Feststellung des zwischen mehreren Gasen obwaltenden Verhältnisses handelt, weil deren Sättigungsvermögen für Wasserdampf gleich gross angenommen werden kann. Handelt es sich darum, den Wassergehalt eines Gasgemisches zu bestimmen, so benutzt man als Absorptionsflüssigkeit concentrirte Schwefelsäure; schon durch ein mehrmaliges Neigen des Apparates erfolgt die Austrocknung auf das Vollständigste. Bevor man auf gleiches Niveau einstellt und abliest, gönnt man der Schwefelsäure einige Minuten Zeit, damit sie gehörig zusammenfliessen kann, was bei ihrer öligen Beschaffenheit länger dauert, als bei wässerigen Flüssigkeiten.

Besitzt ein Gas, welches man der Untersuchung unterwirft, ursprünglich einen gewissen Wassergehalt, ohne damit gesättigt zu sein, so sind zwei Bestimmungen nöthig; den einen Apparat füllt man direct mit dem

betreffenden Gase, ohne dabei das mit feuchter Baumwolle beschickte Röhrchen einzuschalten, einen zweiten verbindet man dagegen vor der Füllung mit diesem Rohre und vervollständigt auf solche Weise die Sättigung. Die Differenz, welche sich bei den nachherigen Messungen mit Schwefelsäurehydrat herausstellt, entspricht dem Volumen Wasserdampf, welches das Gas beim Passiren der feuchten Baumwolle aufnahm. Z. B.:

108,7 CC. Luft, direct mit Schwefelsäure behandelt, erforderten 0,9 CC. derselben = 0,82 Vol.-Proc. HO.

106,8 CC. Luft, mit Wasserdampf gesättigt, erforderten 2,3 CC. Schwefelsäure = 2,11 Vol.-Proc. HO.

Das behufs der Sättigung zugeführte Wasser betrug also 2,11—0,82 = 1,29 Vol.-Proc.

Die Sauerstoffbestimmung in der mit Wasserdampf gesättigten Luft ergab 20,44 Proc.: folglich enthielt das ursprüngliche, ungesättigte Gas

$$100—2,11 : 100—0,82 = 20,44 : x$$

$$x = 20,70 \text{ Vol.-Proc. O.}$$

Hiermit ergibt sich, dass die untersuchte Luft aus

20,70	Vol.-Proc.	Sauerstoff
78,48	«	Stickstoff
0,82	«	Wasserdampf

zusammengesetzt war.

2. Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure verläuft nicht allein überaus schnell, sie liefert auch Resultate, welche an Schärfe nicht das Mindeste zu wünschen übrig lassen. Als Absorptionsflüssigkeit dient eine Auflösung von Kalihydrat von mässiger Concentration. Nachstehende Zahlenangaben liefern den Beleg für die Genauigkeit der Methode:

	Angewendet	Gefunden
Kohlensäure	44,3 CC.	44,3 CC.
Luft	64,4 «	
	108,7 CC.	
Kohlensäure	78,1 CC.	78,3 CC.
Kohlenoxyd	28,7 «	
	106,8 CC.	
Kohlensäure	17,2 CC.	17,2 CC.
Wasserstoff	89,6 «	
	106,8 CC.	

Das zu den angestellten Versuchen verwendete Kohlensäuregas war nach Bunsen's Vorschrift aus Kreide und conc. Schwefelsäure, unter Hinzufügung von wenig Wasser, entwickelt und hierauf gewaschen worden. Die Zeit, welche man zur Ausführung eines Absorptionsversuches braucht, beträgt eine Minute.

3. Stickstoff.

Die directe Bestimmung des Stickstoffgases ist bis jetzt nicht möglich gewesen, weil sich für dasselbe keine Absorptionsflüssigkeit auffinden lässt. Man hat sich deshalb damit begnügen müssen, den Stickstoffgehalt von Gasgemengen aus der Differenz zu berechnen, was bei dem Indifferentismus dieses Körpers gegen die verschiedensten Agentien und seiner geringen Löslichkeit in Wasser recht wohl möglich ist. Die Schattenseite, welche dieses Verfahren aufweist, besteht darin, dass die Controle fehlt und der den Stickstoff repräsentirende Rest mit allen Fehlern belastet ist, welche bei einer ganzen Analyse unterlaufen können.

4. Schweflige Säure.

Das Verfahren, dessen man sich zur Bestimmung der Kohlensäure bedient, lässt sich auch in vielen Fällen anwenden, wo es sich darum handelt, den Gehalt eines Gases an schwefliger Säure auszumitteln. Nur muss man hierbei der vollständigen Abwesenheit von Kohlensäure und anderer durch alkalische Lösungen absorbirbarer Gasarten sicher sein, weil diese sonst mitbestimmt würden und der Gehalt dadurch zu hoch ausfiele. Auf gewisse Röstgase, die ohne Anwendung von Brennmaterial, z. B. in Kiln's oder Schüttöfen durch Selbstverbrennung von Kiesen erzeugt werden, wird es mit Vortheil anwendbar sein, zumal der Fehler, welcher durch den geringen Kohlensäuregehalt der die Verbrennung bewirkenden Luft entsteht, kaum in's Gewicht fallen dürfte.

Die Absorption der schwefligen Säure erfolgt eben so schnell, wie die der Kohlensäure und die Genauigkeit der erlangten Resultate ist eine vollkommen befriedigende. Mit Hülfe des in Fig. 5 abgebildeten Apparates wurden verschiedene Gemenge von Luft und schwefliger Säure hergestellt. Das dazu erforderliche reine schwefligsaure Gas erhielt ich durch Zersetzung einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron mit Schwefelsäure.

	Angewendet	Gefunden
Schweflige Säure	5,2 CC.	5,3 CC.
Luft	103,5 «	
	108,7 CC.	
Schweflige Säure	12,0 CC.	12,0 CC.
Luft	96,7 «	
	108,7 CC.	
Schweflige Säure	48,7 CC.	49,1 CC.
Luft	60,0 «	
	108,7 CC.	

Sind in dem zu untersuchenden Gasgemenge ausser schwefliger Säure noch andere Gase vorhanden, die von Kalilauge aufgenommen werden, so bedient man sich als Absorptionsflüssigkeit einer Auflösung von Jod in Jod-Kalium von ohngefähr der Concentration der bei der Maassanalyse gebräuchlichen Zehntel-Normallösung. Man hat jedoch hierbei zu berücksichtigen, dass diese nicht ohne Einfluss auf etwa vorhandene Kohlensäure ist, welche sie, gleich Wasser, in nicht unbeträchtlichem Maasse mechanisch löst. Dies war die Ursache, warum die Bestimmungen von schwefliger Säure, welche in kohlensäurehaltigen Gasgemengen vorgenommen wurden, anfänglich durchaus nicht auf richtige Ergebnisse führen wollten. Beim Behandeln mit Jodlösung verhielt sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäure folgendermassen:

21,2 CC.	schweflige Säure
85,6 «	Kohlensäure
106,8 CC.	

erforderten

in der ersten Minute	22,4 CC.	Jodlösung
nach zwei Minuten	25,1 «	«
« fünf «	27,7 «	«

Beim fortgesetzten Wenden des Apparates nahm auch die Absorption stetig zu, so dass ich zu keinem Ende gelangen konnte.

Anders gestaltete sich das Ergebniss, als ich mit einer Jodlösung zu operiren begann, durch welche mehrere Stunden lang ein Strom von Kohlensäure geleitet worden war, so dass man sie als mit diesem Gase gesättigt betrachten konnte. Ich erhielt jetzt:

	Angewendet	Gefunden
Schweflige Säure	18,3	18,7
Kohlensäure	88,5	
Schweflige Säure	29,2	29,6
Kohlensäure	79,5	

Diese Zahlen weisen eine für die Praxis hinlängliche Genauigkeit auf.

Beim Eindringen der Jodlösung in die mit dem schwefligsauren Gase gefüllte Messröhre wird sie sofort entfärbt und erst nach fortgesetztem Wenden macht sich ein Jodüberschuss innerhalb der Röhre bemerklich. Dieser Jodüberschuss muss unbedingt vorhanden sein, wenn die Bestimmung richtig ausfallen soll; bleibt die Flüssigkeit farblos, so ist dies ein Zeichen, dass die angewendete Jodlösung nicht hinlänglich concentrirt war und in Folge dessen ein Theil der schwefligen Säure nicht oxydirt, sondern nur mechanisch gelöst worden ist.

(Schluss folgt im nächsten Heft.)

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Zur Feststellung des Titers von Normalsäuren schlägt W. N. Hartley*) vor, an Stelle des gewöhnlich gebrauchten kohlensauren Natrons eine Lösung reinen Natronhydrates anzuwenden, welche man durch Auflösen eines abgewogenen Stückes metallischen Natriums in Alkohol und nachheriges Verdünnen mit Wasser erhält. Der Verfasser schneidet zu diesem Zwecke ganz blanke Stücke metallischen Natriums aus einem grösseren Barren heraus, wägt in einer aus zwei in einander geschobenen Glasröhren gebildeten Kapsel **) ab, löst in Alkohol, verdünnt mit Wasser und benutzt die so erhaltene Lösung direct zur Titerstellung der Säure.

Analytische Belege hat der Verf. nicht mitgetheilt; es erschien mir deshalb nicht uninteressant einige Versuche namentlich darüber anzustellen, ob sich auf die angegebene Weise das Natrium genau abwägen lasse. — Zu dem Ende schnitt ich aus der Mitte grösserer Barren, die

*) Chem. News 26, 261.

**) Vgl. Fresenius, Anleitung z. quant. Analyse 6. Aufl. §. 38, p. 67.

vorher durch Abtrocknen mit Fliesspapier von Steinöl möglichst befreit waren, vollkommen blanke Natriumstückchen, brachte sie sofort in die vorher gewogene Kapsel und diese dann in einen Aetzkalk und Chlorcalcium enthaltenden Exsiccator. Aus demselben wurde die Kapsel immer nur zu den Wägungen herausgenommen, welche von Zeit zu Zeit — bis zu constantem Gewicht — vorgenommen wurden.

Die erhaltenen Resultate sind:

I.

Kapsel + Na = 9,2479 Grm.
Kapsel leer = 8,6440 «
Na = 0,6039 Grm.

	1te Wägung 9 Uhr 35 Min. Grm.	2te Wägung 9 Uhr 52 Min. Grm.	3te Wägung 10 Uhr 20 Min. Grm.	4te Wägung 10 Uhr 45 Min. Grm.	5te Wägung 12 Uhr 42 Min. Grm.
Kapsel + Na. . . .	9,2479	9,2483	9,2484	9,2484	9,2484
Gewichtszunahme gegen die letzte Wägung .	—	0,0004	0,0001	—	—

II.

Kapsel + Na = 9,0873 Grm.
Kapsel leer = 8,6437 «
Na = 0,4436 Grm.

	1te Wägung 10 Uhr 22 Min. Grm.	2te Wägung 11 Uhr. Grm.	3te Wägung 11 Uhr 45 Min. Grm.	4te Wägung 1 Uhr 30 Min. Grm.
Kapsel + Na. . . .	9,0873	9,0877	9,0879	9,0879
Gewichtszunahme gegen die letzte Wägung .	—	0,0004	0,0002	—

Ich begnüge mich damit diese beiden Zahlenreihen anzuführen; man ersieht aus denselben, dass die Gewichtszunahme des Natriums, wenn dasselbe in einem mit Aetzkalk und Chlorcalcium beschickten Exsiccator und ausserdem in der beschriebenen Kapsel aufbewahrt wird, überhaupt nicht sehr bedeutend ist — in I. betrug sie 0,083 Proc., in II. 0,135 Proc. der angewandten Natriumquantität — und sehr bald aufhört.

Die abgewogenen Natriummengen wurden dann in Alkohol von 96 Vol.-Proc. aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und durch Titration mit auf's sorgfältigste bereiteter Normalsalzsäure und Normalnatronlauge (es wurde auf blau titrirt) der Gehalt der Lösung an Natron resp. Natrium ermittelt. Die erhaltenen Zahlen stimmten mit den berechneten (wobei selbstverständlich die bei der ersten Wägung für Natrium erhaltene Zahl verwandt wurde) so nahe überein, als es bei derartigen Titrirungen überhaupt möglich ist, d. h. es kamen nur Differenzen vor, welche durch Unterschiede von 0,1 — 0,15 CC. im Ablesen bedingt wurden. Eine Angabe der wirklich erhaltenen Zahlen scheint mir deshalb nicht nöthig zu sein.

H. F.

Zur quantitativen Bestimmung des Jods. Schon Péan de Saint-Gilles*) und W. Reinige**) haben Methoden zur quantitativen Bestimmung des Jodes angegeben, welche auf der Ueberführung der Jodmetalle in jodsaure Salze durch übermangansaures Kali beruhen.

Auf dieselbe Reaction gründet neuerdings E. Sonstadt***) ein Verfahren, welches sich wesentlich von den früheren unterscheidet und welches er für besonders geeignet zur Bestimmung des Jodes in Kelplaugen, Mineralwassern etc. hält.

Der Verfasser räth folgendermaassen zu operiren. Zunächst wird die Lösung alkalisch gemacht, am besten durch Zusatz von kaustischem Natron; die Menge des zuzufügenden Alkalis richtet sich nach der des vorhandenen Jods, muss aber jedenfalls so hoch bemessen sein, dass jede Möglichkeit einer Ausscheidung von Jod ausgeschlossen ist. Nunmehr fügt man so lange Chamäleonlösung zu, bis die Flüssigkeit eine schwache bleibende Chamäleonfärbung annimmt. Man filtrirt und setzt, wenn die Lösung noch kein schwefelsaures Salz enthält, eine geringe Menge eines solchen zu. Hierauf fällt man mit Chlorbaryum im Ueberschuss — ein zu grosser

*) Diese Zeitschrift 1, 222.

**) Diese Zeitschrift 9, 39.

***) Chem. News 26, 173.

Ueberschuss ist zu vermeiden — filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und kocht ihn mit überschüssiger Lösung von schwefelsaurem Natron. Filtrirt man neuerdings, so enthält das Filtrat alles in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhanden gewesene Jod als jodsaures Natron. Die Menge des jodsauren Natrons kann nun entweder volumetrisch vermittelst einer der bekannten Methoden bestimmt werden oder man kann das durch Abdampfen der Lösung erhaltene Gemenge von schwefelsaurem und jodsaurem Salz bis zu gelinder Rothgluth erhitzen und das dabei resultirende Jodkalium entweder maass- oder gewichtsanalytisch bestimmen.

Nach dem Verfasser ist bei diesem Verfahren die Ueberführung des Jodides in jodsaures Salz durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung eine vollständige. Die Fällung der Jodsäure durch das Barytsalz in Gegenwart eines Sulfates ist ebenfalls eine vollständige. Unter «vollständig» versteht der Verfasser hier innerhalb der denkbaren (appreciable) Grenzen, d. h. es war ihm bei vielen eigens zu diesem Zweck angestellten Versuchen unmöglich auch nur eine Spur von Jod nachzuweisen, weder in einer Flüssigkeit, in welcher ein Jodid in der angegebenen Weise in jodsaures Salz übergeführt und, in Gegenwart eines Sulfates, durch Chlorbaryum gefällt worden war, noch in dem mit überschüssigem schwefelsaurem Natron ausgekochten und gut ausgewaschenen Barytniederschlag.

Analytische Belege hat der Verfasser nicht mitgetheilt, dagegen noch einige Bemerkungen über die Empfindlichkeit seines Verfahrens, welche ich mit seinen eigenen Worten hier wiedergebe:

«Die strengste Prüfung, welcher man einen derartigen Process unterwerfen kann, ist nicht, ihn mit abgewogenen Mengen Jod zu versuchen, sondern ihn anzuwenden auf Flüssigkeiten, welche, wenigstens in der genommenen Menge, unwägbare Quantitäten eines Jodmetalles oder jodsauren Salzes enthalten. Die Versuche, welche in meiner Abhandlung «über die Gegenwart von Jodcalcium im Seewasser» beschrieben sind, bieten ein schönes Beispiel hierfür. Bei diesen Versuchen genügte ein Theil jodsauren Kalkes in einer Viertelmillion Theilen Wasser, und zwar bei Verwendung einer solchen Quantität der Flüssigkeit, welche keine wägbaren Jodmengen enthielt, um in dem durch Chlorbaryum erzeugten Niederschlage deutliche Jodreactionen zu geben. Und doch würde, wenn wir annehmen, dass nach dem Zusatz von Chlorbaryum zu dem Seewasser alles Jod als jodsaurer Baryt vorhanden sei, das Seewasser nur etwa 1 Proc. einer gesättigten Lösung dieses Salzes enthalten. An-

fangs glaubte ich die so sehr vollständige Ausfällung der Jodsäure durch Chlorbaryum im Seewasser rühre davon her, dass mein Chlorbaryum irgend ein Element enthalte, dessen Jodsäuresalz viel weniger löslich sei als alle bisher beschriebenen. Ich nahm deshalb eine beträchtliche Quantität desselben Chlorbaryums und unterwarf sie einer dreimaligen fractionirten Fällung mit einer Lösung von reinem jodsaurem Kali. Alle diese Niederschläge zeigten ziemlich denselben Grad der Löslichkeit in Wasser. Der jodsaure Baryt ist jedoch dadurch merkwürdig, dass er sich mit so ausserordentlicher Langsamkeit selbst in kochendem Wasser auflöst, dass man sogar mit Hülfe der Hitze Tage braucht um eine wirklich gesättigte Lösung zu erhalten. — Das zu diesen Versuchen verwandte Wasser war sorgfältig über übermangansaures Kali destillirt worden, da man Wasser, welches nicht vollkommen frei von organischen Substanzen ist, nicht mit Zuverlässigkeit zur Bestimmung der Löslichkeit jodsaurer Salze benutzen kann. Die Resultate, welche ich erhielt, stimmten nahe genug mit den veröffentlichten Löslichkeitsbestimmungen des jodsauren Baryts überein, um mich davon zu überzeugen, dass die vollständige Ausfällung der Jodsäure durch Chlorbaryum in Gegenwart von Schwefelsäure einer Flächenanziehung zwischen dem in der Flüssigkeit gebildeten schwefelsauren Baryt und dem entstehenden jodsauren Baryt zuzuschreiben ist.«

Zur Auffindung des Jods. Campani *) hat die von Peloggio **) vorgeschlagene Jodreaction, welche auf Elektrolyse der mit Stärkekleister und Salzsäure versetzten Flüssigkeit beruht, geprüft und gefunden, dass dieselbe viel weniger empfindlich ist als die gewöhnlichen Jodreactionen mit Bromwasser und Stärke oder Schwefelkohlenstoff.

Ueber die Empfindlichkeit der Brucinreaction zur Nachweisung geringer Mengen von Salpetersäure, namentlich in Brunnenwassern, hat Edward Nicholson ***) Versuche angestellt.

Der Verfasser ist nicht der erste Bearbeiter dieses Gegenstandes, vergl. z. B. R. Kersting diese Zeitschrift **2**, 403; E. Luck d. Zeitschr. **8**, 406; E. Reichardt d. Zeitschr. **9**, 214.

Nicholson stellte sich eine Lösung von salpetersaurem Kali dar, welche im Liter 0,1 Grm. Salpetersäure enthielt, und verdünnte dieselbe

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 287.

) Diese Zeitschrift **10, 341.

***) Chem. News **25**, 89.

mit 10; 100; 1000 und 10000 Theilen gewöhnlichen Brunnenwassers, welches im Liter 0,2 Grm. kohlensauren Kalk und Chlornatrium enthielt, von Salpetersäure und salpetriger Säure dagegen völlig frei war. Jede dieser verschiedenen Verdünnungen wurde nun in gleicher Weise geprüft in der Art, dass 1 CC. in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit zwei Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, ein kleines Stückchen Brucin (etwa von der Grösse eines Stecknadelknopfes) zugesetzt und dann mit einem dünnen Glasstabe umgerührt wurde.

Die ursprüngliche Lösung gab eine blutrothe in Orange übergehende Färbung; die erste Verdünnung (mit 10,01 Grm. NO_5 im Liter) lieferte auf der ganzen Oberfläche eine schön rothe Färbung. Die zweite Verdünnung, enthaltend 0,001 Grm. im Liter ($^1/_{1000000}$) gab die Reaction sehr deutlich; eine schöne Rosafarbe begleitete das Brucin beim Bewegen. Die dritte Verdünnung (0,0001 Grm. im Liter enthaltend) gab eine deutliche Rosafärbung um das Brucin. Die vierte Verdünnung, mit 0,00001 Grm. im Liter, zeigte einen Rosaschimmer am Brucin.

Diesen Punkt bezeichnet der Verfasser als die Grenze der Reaction, weil sich darüber hinaus keine Reagentien finden lassen, die dem Brucin nicht eine schwache Spur einer Färbung ertheilen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Zinkes. Zur Erkennung der Endreaction beim Titriren des Zinkes mittelst Schwefelnatriums hat O. Schott *) das im Handel vorkommende, zur Herstellung von Visitenkarten dienende sogenannte Polkapapier empfohlen. Dasselbe wird dargestellt indem man gewöhnliches geleimtes Papier mit einem Ueberzuge von kohlensaurem Bleioxyd versieht und glatt walzt.

Ganz das nämliche Papier wendet nun auch A. Henninger **) zu dem gleichen Zwecke an und rühmt seine Vorzüge. Etwas Neues enthält die Abhandlung nicht.

---

*) Diese Zeitschrift **10**, 209.

) Bulletin de la société chimique de Paris **17, 112.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber den Nachweis von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen. Auf die bekannte Berzelius'sche Reaction des Nachweises von Chlor, Jod und Brom in Mineralsubstanzen vermittelst Kupferoxyd und Phosphorsalz, gründet F. Beilstein *) ein einfaches Verfahren zur Auffindung genannter Körper in organischen Substanzen, wobei nur das Phosphorsalz ein störender Zusatz ist. Man bringt in das Oehr eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen fest am Oehr haftet. Nun taucht man dieses Kupferoxyd in die Substanz, oder bei festen Körpern streut man etwas davon auf das Kupferoxyd und bringt das Oehr in die Flamme eines mässig geöffneten Gasbrenners, nahe am unteren und inneren Rande der Flamme. Zunächst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt ein Leuchten der Flamme, gleich darauf aber die charakteristische Grün- resp. Blaufärbung derselben auf. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Reaction genügen die geringsten Mengen von Substanz um mit Sicherheit Chlor, Jod oder Brom darin nachzuweisen und an der kürzeren oder längeren Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maassstab für die Menge der vorhandenen Halogene. Die Reaction gelingt leicht bei allen organischen Substanzen, leicht- oder schwerflüchtigen, beim Chlortoluol so gut wie bei Jodmethyl oder Chloroform. — Vor jedem Versuch muss man sich jedoch von der Reinheit des anzuwendenden Kupferoxyds überzeugen. Ist dasselbe nämlich mehrfach benutzt worden, so bilden sich schwerflüchtige Oxychloride, und das Kupferoxyd gibt sodann beim blossen Anfeuchten mit Wasser jedesmal eine Flammenfärbung. Man befeuchtet in diesem Falle dasselbe mit Weingeist und glüht es erst in der leuchtenden und dann in der Oxydationsflamme durch.

Methode zum Nachweis von Alkohol in ätherischen Oelen. Auf die Eigenschaft des wasserfreien concentrirten Glycerins mit ätherischen Oelen keine Verbindung einzugehen, dagegen in Alkohol leicht löslich

*) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 5, 620.

zu sein, gründet R. Böttger*) ein Verfahren um in ätherischen Oelen einen Alkoholgehalt nachzuweisen. Zu diesem Zweck wählt man einen kleinen, einige Millimeter weiten, genau eingetheilten Cylinder von etwa 12 CC. Inhalt, füllt ihn zur Hälfte mit chemisch reinem Glycerin von 1,25 spec. Gewicht und hierauf die andere Hälfte mit dem zu prüfenden ätherischen Oele. Man verschliesst darauf mit dem Daumen, schüttelt kräftig und überlässt hierauf einige Zeit der Ruhe bis wieder eine vollständige Klärung und Trennung beider Flüssigkeiten eingetreten ist. Bei der Prüfung specifisch sehr leichter Oele tritt diese Klärung und Trennung oft schon nach Verlauf von wenigen Minuten ein. An der Volumzunahme des Glycerins erkennt man sodann genau die Menge des in dem geprüften Oele vorhanden gewesenen Alkohols.

Propionsaures Bleioxyd. Das neutrale propionsaure Bleioxyd ist ein leicht lösliches, nicht krystallisirbares, beim Eintrocknen als Gummi zurückbleibendes Salz. Das basisch propionsaure Bleioxyd dagegen, welches nach den Untersuchungen von Linnemann**) der Formel $3\,(C_3\,H_5\,Pb\,O_2) + 2\,(Pb_2\,O)$ entspricht, krystallisirt bald in Nadeln, bald wird es als Krystallpulver erhalten. Dieses Salz löst sich in 8 bis 10 Thl. Wasser von $+ 14^0$ C. bei längerem Stehen vollständig, erhitzt man aber die kalt gesättigte Lösung zum Sieden, so scheidet sich beim Umrühren fast alles Salz wieder aus, so dass die Lösung beim Erhitzen fast erstarrt. Das so ausgeschiedene Salz ist in kaltem Wasser wieder vollkommen löslich, es bleibt höchstens eine kleine Menge als kohlensaures Blei zurück. Dieses wichtige Bleisalz der Propionsäure bildet sich stets, wenn Propionsäure oder neutrales propionsaures Bleioxyd mit einem Ueberschuss von Bleiglätte und Wasser zusammengerieben, und das Ganze im Wasserbade zur Trockne gebracht wird. Uebergiesst man den Rückstand mit kaltem Wasser und bringt die klar filtrirte Lösung zum Sieden, so scheidet sich das basische Salz meist beim Rühren der kochenden Lösung plötzlich aus. — Dieses Salz eignet sich nach Linnemann vorzüglich, um Propionsäure von Ameisensäure und Essigsäure zu trennen. Dampft man ein Gemenge dieser drei Säuren mit Wasser und überschüssigem Bleioxyd zur Trockne ein, so zieht kaltes Wasser aus dem Rückstande fast nur basich-propionsaures Bleioxyd aus, welches beim Erhitzen der filtrirten Lösung wieder ausfällt. Filtrirt man darauf heiss, so bleiben die kleinen

*) Chem. Centralbl. 1872, 742.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 160, p. 222.

Mengen von ameisensaurem und essigsaurem Bleioxyd in Lösung und filtriren vollends ab. Da das basisch-acrylsaure Bleioxyd gleichfalls fast ganz unlöslich in kaltem Wasser ist, so gibt das erwähnte Bleisalz ein Mittel an die Hand, selbst kleine Mengen von Propionsäure neben Acrylsäure zu erkennen und von derselben zu trennen. Ebenso lässt sich die falsche Propionsäure, die sog. Butteressigsäure, mit Hülfe dieses Salzes erkennen. Man erhält eben dieses charakteristische Bleisalz nicht. Bei einer näheren Prüfung über das angebliche Auftreten von Propionsäure, namentlich als Gährungsproduct, wird man mit Hülfe dieses Bleisalzes finden, dass nur Buttersäure und Essigsäure vorliegen. Nach den von Linnemann mitgetheilten Belegen gelingt die Trennung von Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure selbst mit kleinen Mengen.

Ueber Kynurensäure und Kynurin. — Zur Darstellung der Kynurensäure aus Hundeharn dampft man, nach Untersuchungen von O. Schmiedeberg und O. Schultzen*), denselben entweder direct oder nach Fällung mit Bleizucker und Entfernung des überschüssigen Blei's durch H_2S auf ein Drittheil seines Volums ein, säuert mit Salz- oder Salpetersäure an und lässt tagelang an einem kühlen Orte stehen. Die abgeschiedene Kynurensäure trennt man von dem häufig mitfallenden Schwefel und etwas Harnsäure, am besten durch verdünntes Ammon, worin sie sich leicht löst; oder man versetzt den frisch entleerten Harn mit Salzsäure; die Löslichkeit der Säure ist so gering, dass dadurch fast gar kein Verlust entsteht. Die Reinigung bietet Schwierigkeiten. Am leichtesten erhält man die Säure rein durch vielfach wiederholtes Auflösen in Ammon, Entfärben mit Blutkohle und Fällen der heissen verdünnten Lösung mit Essigsäure. Die Säure scheidet sich hierbei langsam in grösseren, glänzenden, platten Nadeln aus, während die essigsaure Lösung bei jeder Operation ziemlich bedeutende Mengen Farbstoff neben minimalen Mengen von Kynurensäure in Lösung behält. Schliesslich erhält man die Substanz in silberweissen glänzenden Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Die Säure ist in heissem und kaltem Wasser so gut wie unlöslich, ziemlich löslich in concentrirten Säuren. In heissem Alkohol löst sie sich nicht unbeträchtlich und scheidet sich beim Erkalten theilweise in feinen weissen Nadeln aus. Bei einer Temperatur von 264 bis 266° C. schmilzt sie unter lebhafter Gasentwicklung zu einem klaren, braunen Liquidum, welches später nur langsam erstarrt.

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 164, p. 155.

Die Analyse der freien Säure führte zu der Formel $Є_{20} H_{14} N_2 Θ_6 + 2 H_2 Θ$, die des Barytsalzes zu der Formel $Є_{20} H_{12} N_2 Θ_6 Ba + 3 H_2 Θ$.

Kynurin. Erhitzt man trockne reine Kynurensäure im Luft- oder Sandbade auf 265° C., so schmilzt dieselbe unter Entwicklung ganz reiner Kohlensäure zu einem braunen Liquidum. Nach dem Erkalten löst sich der Rückstand leicht bis auf einen geringen kohligen Rest und etwas unveränderte Kynurensäure. Durch Blutkohle gelingt die Entfärbung der Lösung leicht und aus dem Filtrat scheiden sich bei geeigneter Concentration und längerem Stehen schöne glashelle, zu Drusen vereinigte Prismen aus, welche mit kaltem Wasser gewaschen werden können, sich aber beim gelindesten Erwärmen sofort in der Mutterlauge auflösen.

Die Krystalle sind wasserfrei, luftbeständig, von neutraler Reaction, ziemlich leicht löslich in Alkohol und binden bei längerem Stehen an der Luft etwas Kohlensäure. Das salzsaure Salz gibt mit Platin- und Goldchlorid sehr schön krystallisirende Verbindungen. Das Kynurin entsteht aus der Kynurensäure einfach durch Abspaltung von Kohlensäure

$$\underset{\text{(Kynurensäure)}}{Є_{20} H_{14} N_2 Θ_6} - 2\, ЄΘ_2 = \underset{\text{(Kynurin).}}{Є_{18} H_{14} N_2 Θ_2}$$

Ueber die Verbindung des Traubenzuckers mit Kupfer und die Trommer'sche Probe. — Setzt man bei Anstellung der Trommer'schen Probe mit diabetischem Urin das Kupfersulfat etwas unvorsichtig zu, so dass sich ein Niederschlag bildet, der sich nicht wieder auflöst, so erhält man bekanntlich häufig ein farbloses, schwach alkalisches, sowohl kupfer- wie zuckerfreies Filtrat. In anderen Fällen wieder enthält dasselbe eine Spur Zucker, der grösste Theil jedoch bleibt im Niederschlage und wird von demselben auch bei noch so langem Auswaschen hartnäckig zurückgehalten. E. Salkowski*) hat über diese Erscheinung eine Reihe von Versuchen angestellt, die zu folgenden Resultaten führten. Mit Sicherheit lässt sich die vollständige Ausfällung des Zuckers erreichen, wenn man zu 10 CC. einer 2 procentigen Traubenzuckerlösung etwa 2 bis 3 CC. Natronlauge von 1,32 spec. Gew. setzt, mit Wasser verdünnt und nun unter starkem Umrühren soviel Kupfervitriollösung zufliessen lässt, bis die Reaction nur noch schwach alkalisch ist. Am besten thut man, die Kupferlösung vorher auf die Natronlauge zu titriren. Man wird dann bemerken, dass der Sättigungspunkt sich nicht ändert, wenn man der

*) Archiv d. Physiol. Bd. 6, p. 220.

Natronlauge Zucker zusetzt und kann hieraus schliessen, dass der Niederschlag kein Alkali gebunden enthält. Es entsteht so ein blaugrüner Niederschlag und ein völlig farbloses, schwach alkalisches Filtrat, welches entweder absolut frei von Zucker ist, oder höchstens Spuren enthält. Nach 8 bis 10 maligem Waschen ist der Niederschlag frei von schwefelsaurem Natron und enthält nur Kupferoxydhydrat und Traubenzucker, die sich durch Zersetzen mit H_2S leicht trennen lassen. — Der Niederschlag lässt sich ohne merkliche oder mit sehr geringer Zersetzung an der Luft trocknen und stellt, zerrieben, ein blaugrünes, theilweise in Alkali lösliches Pulver dar. — Die Lösung gibt beim Erwärmen Reduction.

Man kann leicht zeigen, dass dieser Niederschlag ein Gemisch von Kupferoxydhydrat mit einer Traubenzuckerkupferverbindung darstellt.

Macht man nämlich Mischungen von Traubenzucker, Kali und Kupfersulfat, in denen die beiden letzteren stets im einfachen Aequivalenzverhältniss stehen, jedoch der Zuckermenge gegenüber ansteigend, so findet man, dass sich

bei 1 At. (2 werth.) Kupfer und 2 At. Natron
2 « « « « 4 « «
3 « « « « 6 « «
4 « « « « 8 « «
} auf je 1 At. Zucker,

zwar stets ein zuckerhaltiger unlöslicher Niederschlag bildet, ein mehr oder minder grosser Theil des Zuckers aber ungefällt ins Filtrat übergeht. Wäscht man die Niederschläge gut aus (bei sehr grossem Ueberschuss an Zucker, wie bei den Verhältnissen 1 und 2 dauert dieses sehr lange, es lässt sich eine Reduction auf dem Filter nicht ganz vermeiden), löst sie in Natronlauge auf und erhitzt 10 bis 15 Minuten zum Sieden, so tritt eine starke Reduction ein und das Filtrat ist völlig frei von Zucker sowohl wie von Kupfer. Nun wissen wir aber, das 1 At. Traubenzucker 5 (2 werthige) Atome = 10 Aeq. Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. Der Niederschlag muss somit diese Zusammensetzung haben, und da er sie trotz Ueberschuss von zugesetztem Zucker constant zeigt, so müssen wir eine chemische Verbindung annehmen. Durch eine Analyse lässt sich diese Annahme leider nicht belegen, da der Niederschlag sich nach des Verf. bisherigen Erfahrungen nicht ganz ohne Zersetzung, Bildung von Oxydul und Verbrauch von Zucker auswaschen lässt. Aber der Beweis für die Richtigkeit der Annahme lässt sich noch auf anderem Wege, synthetisch, führen. Macht man nämlich ein Gemisch von 1 At. Traubenzucker, 5 At. Kupfersulfat, 10 At. Natronhydrat, so enthält

das Filtrat jetzt keinen Zucker mehr, der Niederschlag löst sich leicht in Natronlauge, beim Erwärmen wird alles Kupfer als Oxydul abgeschieden, während aller Zucker zersetzt wird. Geht man andererseits über dieses Verhältniss hinaus, so mischt sich dem Niederschlag Oxydhydrat bei.

Die Trommer'sche Reaction verläuft somit in zwei Phasen: in der Bildung der oben angegebenen Verbindung und der Auflösung derselben in der überschüssigen Kalilauge, welche bald zersetzend einwirkt. In Säuren löst sich der Niederschlag ohne Reduction auf.

Von chemischem Interesse ist nun noch die Frage, ob wir es in dieser Verbindung mit einer einfachen molecularen Aneinanderlagerung oder einer wirklichen substitutiven Verbindung zu thun haben. Für den Traubenzucker wird sich diese Frage, die durch die Analyse leicht zu lösen ist, kaum beantworten lassen, da die Verbindung zu sehr zersetzlich ist. Für den Rohrzucker und den nahestehenden Mannit, die gleichfalls unlösliche Kupferverbindungen bilden, wird sie sich vielleicht entscheiden lassen.

Auch die Harnsäure wird aus der alkalischen Lösung durch Kupfersulfat unter Umständen vollständig gefällt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Bemerkungen zu Landolt's Bestimmung des Moleculargewichts aus dem Dampfvolum, nebst Vorschlägen zu einer Modification des Apparates von Grabowski zur Bestimmung der Dampfdichte. — Bei dem Verfahren von Landolt*) zur Bestimmung des Moleculargewichts vergleicht man bekanntlich das Volum des zu untersuchenden Dampfes mit dem Volum eines bekannten Dampfes, z. B. des Chloroforms. Ersetzt man bei diesem Verfahren das Chloroform, welches hier als überhitzter Dampf also als Gas zur Anwendung kommt, durch ein permanentes Gas z. B. Luft, so fällt nach L. Pfaundler**) die Landolt'sche Methode in fast allen wesentlichen Theilen mit jener zusammen, welche Graf Grabowski***) vor 6 Jahren beschrieben hat. Bei dieser Methode werden ebenfalls zwei gleiche Röhren in gemeinschaftlichem Heizraume

*) Diese Zeitschr. 11, 19.
**) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 5, 575.
***) Diese Zeitschr. 5, 338.

angewendet. Die eine derselben nimmt das mit der gewogenen Substanz gefüllte Kügelchen auf, die andere ist anfangs ganz mit Quecksilber gefüllt. Sobald die Dämpfe der Flüssigkeit in den überhitzten Zustand gelangt sind, wird trockne Luft in die andere Röhre so lange eingefüllt, bis dieselbe das gleiche Volum mit dem Dampf angenommen hat. Diese Gleichheit muss dann, falls nicht Dissociation eintritt, beim Weitererhitzen fortbestehen, ebenso beim Abkühlen bis zu der Temperatur, für welche die untere Grenze der normalen Dampfdichte eintritt. Nach vollständigem Erkalten wird dann die angewandte Luftmenge auf bekannte und wenn man Tabellen zu Hülfe nimmt, äusserst einfache Weise ermittelt, woraus dann ohne Weiteres das Moleculargewicht der untersuchten Substanz sich ergibt. Der Hauptunterschied beider Methoden besteht also darin, dass bei Grabowski sich die Menge der Normalsubstanz (Luft) nach der zu prüfenden, bei Landolt umgekehrt das Gewicht der zu prüfenden Substanz nach der Menge der Normalsubstanz (Chloroform) richtet. Die Vortheile der unmittelbaren Volumvergleichung unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen haben beide mit einander gemein. Die Methode von Landolt fordert, nachdem einmal die Normalröhre hergerichtet ist, jedesmal nur eine Wägung (freilich auf bestimmtes Gewicht) und ausserdem nur die Constatirung gleicher Volumina; sie ist insofern noch einfacher als Grabowski's Methode. Dagegen hat letztere nach Pfaundler mehrfache und sehr gewichtige Vorzüge. Erstens gestattet letztere nicht allein die Constatirung des normalen Dampfvolums, sondern auch die Messung eines etwa abweichenden Dampfvolums. Beim Eintreten einer solchen Abweichung ist Landolt's Methode nicht mehr anwendbar, denn es fehlt die Bedingung gleichen Drucks wegen verschiedner Höhe der Quecksilbersäulen und verschiedner mittlerer Temperatur derselben und die Möglichkeit, diese Bedingung wiederherzustellen. Bei Grabowski kann man das Luftvolum dem abweichenden Dampfvolum anpassen. Zweitens lässt diese letztere Methode eine Temperaturbestimmung zu, da die Luft enthaltende Röhre als Luftthermometer benutzt werden kann. Es ist also thunlich zu bestimmen, für welche Temperatur das beobachtete Dampfvolum gilt, ja man kann die Temperatur für den Eintritt des Normalvolums, für Beginn, Fortschritt und Ende einer Dissociationsperiode ableiten. Beim Chloroform würde diese Bestimmung viel ungenauer und umständlicher sein, als die mittelst Luft.

Andererseits könnte man auch mit dem Apparate von Grabowski

und Anwendung von Luft die Landolt'sche Methode zur Ausführung bringen, indem man ein einmal abgesperrtes und bestimmtes Luftvolum beibehält. Die Anwendung von Luft (oder besser Stickstoff oder Wasserstoff wegen Verhütung von Oxydation des Quecksilbers) hätte jedenfalls Vortheile vor der Anwendung des Chloroforms, da dieses mit der Zeit zersetzt werden kann und da, wie Pfaundler glaubt, Flüssigkeiten leichter durch Adhäsion zwischen Glas und Quecksilber ins Freie gelangen, jedenfalls aber die Prüfung der unveränderten Menge der Normalsubstanz bei Anwendung eines permanenten Gases viel einfacher ist.

Pfaundler hebt zwei Uebelstände des Grabowski'schen Apparates hervor. Der erste betrifft das Heizsystem. Die Herstellung völliger Temperatursymmetrie für beide Röhren durch Drehung derselben um eine verticale Achse innerhalb des Heizraumes ist zwar sehr sinnreich und wirksam, führt aber zu Umständlichkeiten in der Handhabung des Apparates. Ein bequemeres Mittel dürften die constanten Temperaturen der Dämpfe siedender Flüssigkeiten bieten. Der zweite Uebelstand liegt darin, dass das successive Einführen von Luft selbst bei Anwendung von verschiedenen Hülfsmitteln stets Schwierigkeiten bereitet. Es ist schwer zu vermeiden, dass zuviel Luft auf einmal eintritt, sowie, dass ein Theil derselben zwischen Glas und Quecksilber hängen bleibt. Verf. schlägt daher eine Modification vor, die beide Uebelstände beseitigt. Zwei gleich weite graduirte Röhren werden wie beim Hofmann'schen Apparate in einen Dampfraum gebracht. Die eine Röhre nimmt die gewogene Substanz auf, die andere Röhre geht am oberen Ende in eine Capillarröhre über, welche ausserhalb des Erhitzungsraumes durch einen Hahn geschlossen werden und mit einer Trockenröhre in Verbindung gesetzt werden kann. Durch diesen Hahn könnte man nun während der Erhitzung sehr leicht und sicher ein beliebiges Luftquantum in die Röhre eindringen lassen, bis dieselbe ein gleiches Volum erreicht hat, wie der Dampf in der Nachbarröhre. Es lässt sich leicht durch Rechnung zeigen, dass der Fehler, der aus dem Rauminhalte der Capillarröhre, die nicht ganz miterhitzt werden kann, hervorgeht, verschwindend klein gemacht werden kann.

Stickstoffbestimmung. Die Bestimmung des Stickstoffs in elementarer Form führt Nowak*) wie folgt aus:

Eine etwa 100 Centimeter lange Verbrennungsröhre, deren Ende in ein

---

*) Chem. Centralbl. 1872, p. 171. Wiener Sitzungsberichte Bd. 64, p. 363.

dünnes, 8 Centimeter langes Röhrchen so ausgezogen wird, dass man es später mit dem Löthrohr leicht zuschmelzen kann, wird zuerst mit einem lockeren Asbestpfropfen, welcher an die sich rückwärts verengende, konische Stelle der Röhre zu liegen kommt, beschickt. Darauf folgt eine 20 Centimeter lange Schicht von trocknem doppeltkohlensaurem Natron, dann wieder ein Asbestpfropfen, welchem eine 5 Centimeter lange Schicht von Kupferoxyd und hierauf das höchst innige Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, welches circa 45 Centimeter der Röhre einnimmt, folgt. Dann kommt das zum Nachspülen benutzte und darauf eine kleine Schicht von reinem Kupferoxyd. Jetzt folgt eine 15 Centimeter lange Lage von frisch reducirten Kupferdrehspänen, eine 6 Centimeter lange Lage von reinem Kupferoxyd und endlich ein dritter Asbestpfropfen. Schliesslich wird die Röhre durch einen Korkpfropfen mit der Gasleitungsröhre luftdicht verbunden. Die bei der Verbrennung frei werdenden Gase lässt man in eine kalibrirte, in M.M. getheilte Eudiometerröhre treten, deren lichte Weite 2 Centimeter im Durchmesser beträgt. Das Verbrennungsrohr wird so in den Gasofen gelegt, dass das hintere, dünn ausgezogene Ende leicht mit einem Apparat verbunden werden kann, welcher zum Waschen und Trocknen der aus einem Gasometer kommenden Kohlensäure dient. Man lässt nun 3 Stunden (?N.) lang Kohlensäure in einem ziemlich raschen Strome durch das Rohr streichen, lässt sodann den ganzen Apparat über Nacht stehen, wobei selbstverständlich die vorne eingefügte Entbindungsröhre mit Quecksilber abgeschlossen ist, und leitet am nächsten Tage neuerdings Kohlensäure durch. Diese Maassregel ist nach Nowak eine sehr nothwendige, um die Luft bis auf einen für die Stickstoffbestimmung verschwindenden Rest zu verdrängen und gleichzeitig das Natronsalz vollständig in doppelt kohlensaures Salz überzuführen. Darauf schmilzt man an der verengten Stelle die Röhre möglichst nahe nach vorn zu, erhitzt das hintere Ende zum Glühen, so dass ungefähr der dritte Theil des doppeltkohlensauren Natrons zerlegt wird und vollendet die Verbrennung in bekannter Weise, langsam von vorne nach rückwärts schreitend. Man leitet die Verbrennung, so dass eine Gasblase regelmässig nach der andern folgt und dass man ungefähr nach $2^1/_2$ bis 3 Stunden so weit ist, um den Rest des doppeltkohlensauren Natrons zur Verdrängung der in der Röhre befindlichen Gase erhitzen zu können. Hierauf zieht man die Absorptionsröhre über die Gasentwicklungsröhre weg und lässt sie mehrere Stunden im Quecksilber der pneumatischen Wanne. Nach dieser Zeit bringt man die Absorptionsröhre in ein grosses, hohes, unten mit etwas Queck-

silber, oben mit Wasser gefülltes Glasgefäss und lässt das Eudiometer in diesem Gefässe, durch das Quecksilber abgesperrt, stundenlang stehen. Nachdem man hierauf die Röhre in die Höhe des Wassers hebt und nachdem die Diffusion zwischen der Röhren- und Cylinderflüssigkeit vollendet ist, nimmt man die Ablesung vor und berechnet den Stickstoff in bekannter Weise.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Nachweis und Bestimmung des Caffeïns im Thee. Zu diesem Zweck zieht E. Lieventhal*) den fein gepulverten Thee in der Kochhitze mit Chloroform aus. Nach dem Erkalten giesst man den Inhalt des Kolbens auf ein Filter, wäscht mit Chloroform vollständig aus, giesst das Filtrat in ein weithalsiges Kölbchen und destillirt das Chloroform ab. Der Destillationsrückstand wird unter Rühren mit einem Glasstabe mit destillirtem Wasser wiederholt ausgekocht, filtrirt und das Filtrat eingedampft, wobei das Caffeïn als krystallinische Masse zurückbleibt. Hat man das Chloroform bei der Destillation bis auf die letzte Spur abgetrieben, so erhält man das Caffeïn so rein, dass damit die Farbenreaction mit Chlorwasser und Ammon ausgeführt werden kann. Ein Versuch nach diesem Verfahren das Caffeïn quantitativ zu bestimmen, ergab ein befriedigendes Resultat. Der Versuch wurde mit einem Thee angestellt, dem durch Extraction mit Wasser das Caffeïn vollständig entzogen war; 100 Gran dieses Thee's wurden mit 1 Gran reinem Caffeïn gemischt und wie angegeben mit Chloroform behandelt. Es wurde dieselbe Menge Caffeïn wieder erhalten.

Ueber die verschiedenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Caffeïns. R. Weyrich**) hat die von Mulder, Péligot, Claus, Zöller und Lieventhal zur quantitativen Bestimmung des Caffeïns in Vorschlag gebrachten Methoden vergleichend geprüft und berichtet darüber das Folgende:

Die Methode von Péligot besteht im Wesentlichen im Fällen des Thee-Infuses mit basischessigsaurem Blei unter einem geringen Zusatz von Ammoniak. Nachdem hierauf sorgfältig ausgewaschen worden, zersetzt man das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtrirt wieder und lässt das Caffeïn aus der Flüssigkeit krystallisiren. Den Rest des in der

---

*) Pharm. Zeitung f. Russland 11, 369.

**) Aus dessen Dissertation, Dorpat 1872.

Mutterlauge zurückgebliebenen Caffeïns will Péligot durch Titriren mit Tannin bestimmen.

Verfasser hat diese Methode einer Controle unterworfen und gefunden, dass sie schon darum nicht immer anwendbar ist, weil man dazu nothwendigerweise grössere Mengen in Arbeit zu nehmen gezwungen ist. Stehen Einem nur kleinere Mengen zu Gebote, so erhält man natürlich auch nur eine geringe Menge Caffeïn, die nur schwer gesammelt werden kann, und bleibt in Folge dessen nichts übrig als, nach Verdunsten der mit Schwefelwasserstoff entbleieten Flüssigkeit, mit Umgehung der Krystallisation alles Caffeïn durch Titriren festzustellen.

Das Titriren ist aber nicht ganz zuverlässig, denn es werden ausser dem Caffeïn auch noch andere Stoffe, die noch im Filtrat zurückgeblieben waren, mitgefällt, wie dies deutlich daraus erhellt, dass das Filtrat vor dem Zusatz von Tannin braun gefärbt, nach der Fällung aber farblos war, während sich ein brauner käsiger Niederschlag bildete. Verf. bereitete sich eine Tanninlösung von 10 Grm. auf 200 CC. Wasser und eine Caffeïnlösung von 0,4 Grm. auf 100 CC. Wasser, und verbrauchte auf 25 CC. der Caffeïnlösung, also auf 0,1 Grm. Caffeïn, 5 CC. Tanninlösung bis zur scheinbar vollständigen Fällung; für Differenzen von 0,2 CC. kann derselbe nicht einstehen, denn er erhielt nie ein vollständig klares Filtrat. Etwas günstiger scheint das Experiment allerdings beim Titriren der aus Thee gewonnenen Auszüge auszufallen, insofern hier, wohl wegen Gegenwart dritter Stoffe, der Niederschlag des gerbsauren Caffeïns compacter war und sich abfiltriren liess. Hierbei kommt aber wieder der Fehler in Betracht, der durch die gleichzeitige Fällung solcher dritter Stoffe bedingt ist.

Endlich kann P. aber auch wiederum zu wenig reines Caffeïn erhalten haben, da das Schwefelblei die Eigenschaft hat Stoffe, wie die Alkaloide, leicht mitzureissen, und beim Auswaschen festzuhalten.

Verf. erhielt aus einer Sorte grünen Thees nach Péligot 2,256 Proc. Caffeïn, während Würthner nach der Mulder'schen Methode bei mehreren übereinstimmenden Versuchen aus derselben Sorte nur 1,53 Proc. fand. Verf. ist überzeugt, dass Péligot stets zu grosse Zahlen finden musste, was auch schon Claus bestätigt hat. Verf. fand, wie auch Claus, nach der Péligot'schen Methode fast 68 Proc. (67,81 Proc.) mehr als der wahre Caffeïngehalt betrug. Dass Péligot ausserdem noch den Fehler machte, für seine Experimente Theegrus zu verwenden, der, weil er vorzugsweise aus den zarteren Theilen der

alkaloidreichen Lamina besteht, kein richtiges Urtheil über den Caffeïngehalt der Sorte liefern konnte, hat schon Claus gerügt.

Die Claus'sche Methode besteht im Erschöpfen der Blätter mit Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Uebersättigen der sauren Caffeïnlösung mit gebrannter Magnesia, Abdampfen bis zur Trockene, und Ausziehen dieses trockenen Restes mit Aether.

Diese Methode hat sehr viel Aehnlichkeit mit der von Mulder angegebenen und gibt auch ziemlich gleiche Resultate, nur in sofern scheint sie eine kleine Fehlerquelle einzuschliessen, als es nicht immer gelingt durch Ausschütteln der ersten Aetherlösung mit angesäuertem Wasser alles Alkaloid zu entziehen. Ausserdem hat die Mulder'sche Methode den Vorzug grösserer Einfachheit.

Verf. kommt sodann auf die Zöller'sche Methode zu sprechen, die derselbe gleichfalls einer Controle unterwarf, da er auch so enorm grosse Zahlen wie Péligot gefunden haben will.

Diese Methode besteht im Pulvern der Theeblätter, Auskochen derselben mit englischer wenig diluirter Schwefelsäure, Verdünnen der Masse mit Wasser, Neutralisiren mit Bleioxydhydrat, Abdampfen zur Trockene und Erschöpfen mit Alkohol von 85 Proc. Tr. Hierauf filtrirt man, dampft das Filtrat wieder zur Trockene und zieht das Caffeïn mit Aether aus; der Aether wird abdestillirt und als Rückstand bleibt das Caffeïn.

Verf. nahm 4,83 Grm. Thee, dieselbe obige Sorte grünen Thees mit 1,53 Proc. Caffeïn, trocknete denselben bei 100 ^{0} C., pulverte ihn fein, übergoss ihn dann mit 15 CC. Schwefelsäuretrihydrat (Zöller schreibt: «mit englischer nur wenig verdünnter Schwefelsäure» — doch was heisst nur wenig verdünnt, und wie viel Schwefelsäure nahm er? —), und erwärmte auf dem Wasserbade eine Stunde, wobei er jedoch wie Zöller eine Verflüssigung nicht bemerken konnte, mag sein, dass er zu kurze Zeit erwärmte. Hierauf wurde das Ganze mit Wasser verdünnt und zur Beseitigung der Schwefelsäure breiiges Bleioxydhydrat bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugefügt. Nachdem sämmtliche Flüssigkeit abgedampft war, wurde der Rückstand successive mit heissem Alkohol von 85 Proc. Tr. erschöpft, filtrirt und das Filtrat wieder zur Trockene eingedampft. Den Rückstand, der hieraus resultirte, zog Verf. mit Chloroform aus, und wich hierin von Zöller ab, der Aether benutzte, doch geschah dies nur, um Zeit zu ersparen, da das Caffeïn im Chloroform viel leichter als in Aether löslich ist. Das Chloroform wurde nun abdestillirt und

hinterliess 4,554 Proc., was ungefähr Zöllers Zahl entspricht, sehr unreinen Caffeïns.

Um nun doch zu sehen, ob nicht durch Wasser das wirklich vorhandene Caffeïn ausgezogen werden könne und wie viel reines Caffeïn darin enthalten, löste Verf. die Masse noch einmal in heissem Wasser, filtrirte und dampfte zur Trockene. Er erhielt nun 1,801 Proc. Caffeïn, eine Zahl die noch immer zu hoch ist, doch war das Caffeïn auch durchaus noch nicht rein, namentlich auch noch stark gefärbt.

Wie wenig für diese Methode spricht, liegt auf der Hand, denn man kann sich bei quantitativen Bestimmungen mit einer so unreinen Masse durchaus nicht begnügen, und ist die ganze Procedur auch sehr umständlich. Ferner muss fast befürchtet werden, dass sich bei längerem Erhitzen mit Säuren ein Theil des Caffeïns zersetzt. Wenigstens hat Claus schon beobachtet, und Verf. fand aus einzelnen Versuchen, die sowohl Würthner wie er darüber anstellten, bestätigt, dass wenn man die Objecte mit angesäuertem Wasser auskochte, man einen geringeren Procentgehalt an Caffeïn erzielte, als wenn nur reines Wasser zu diesem Zwecke angewandt wurde. Würthner erhielt aus je 3 Grm. Thee mit 7,6 Proc. Feuchtigkeitsgehalt mit reinem 1,53 Proc., mit phosphorsäurehaltigem 1,46 Proc. und mit schwefelsäurehaltigem Wasser 1,26 Proc. Caffeïn, und Verf. erhielt aus einer Sorte Kaffee mit reinem 0,91 Proc. und mit phosphorsäurehaltigem Wasser nur 0,47 Proc. Caffeïn.

Lieventhal pulvert den Thee und lässt ihn dann mit der dreifachen Menge Chloroform einige Minuten lang kochen. Nach dem Abkühlen filtrirt er, wäscht so lange aus, bis das Chloroform farblos abfliesst und destillirt das Filtrat. Den Destillationsrückstand kocht er mit destillirtem Wasser aus und dampft zur Trockene. Den Rückstand, der übrigens immer noch stark gefärbt ist, bildet das Caffeïn.

Verf. glaubt nicht, dass das Chloroform tief genug, selbst in fein gepulverten Thee, eindringt, um alles Caffeïn lösen zu können, und auf diese Weise wiederum zu viel andere Stoffe mit in Lösung gehen.

Verf. kommt endlich auf die Mulder'sche Methode der Darstellung des Caffeïns, deren er sich bei seinen Versuchen bediente, und die durchaus den Vorzug vor allen anderen verdient, denn nicht nur ist dieselbe sehr einfach, sondern man erhält auch — und das ist der wesentlichste Vorzug — das Caffeïn vollständig und völlig rein in farblosen Krystallen.

Man pulvert zunächst die rohen Kaffeebohnen, nachdem sie bei 100 ⁰ C. getrocknet worden, denn erst dann kann man sie fein zer-

kleinern; den Thee kann man in Arbeit nehmen, so wie er in den Handel kommt. Hierauf wird eine bestimmte genau gewogene Menge mit destillirtem Wasser ausgekocht; beim Kaffee drei Mal, jedes Mal eine Stunde lang, beim Thee so lange, als er noch gefärbt filtrirte, wobei sämmtliches vorhandene Caffeïn mit verschiedenen anderen Stoffen in Lösung geht.

Dieses Infusum wurde nun beim Kaffee colirt, denn der Schleimgehalt desselben ist so bedeutend, dass es nur sehr langsam filtrirt und das Coliren vollständig zweckentsprechend ist; den Thee kann man leicht filtriren, da der Schleimgehalt nur ein sehr geringer (höchstens beim grünen Thee etwas reichlicher) ist.

Hierauf wurden diese Filtrate im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet und endlich mit so viel gebrannter Magnesia, dass deutlich alkalische Reaction vorhanden war, zur Trockene abgedampft. Der Rückstand wurde fein gepulvert und mit Aether mehrere Tage lang macerirt, filtrirt, der Rückstand noch ein zweites mal mit Aether ausgezogen und schliesslich auf dem Filter so lange mit Aether ausgewaschen, als ein auf ein Uhrgläschen gebrachter Tropfen des Filtrats noch einen Rückstand von Caffeïn hinterliess. Vom Filtrat wurde nun der Aether abdestillirt und hinterblieb die ganze vorhandene Menge Caffeïn in reinen, seidenglänzenden Nadeln, die, wenn man vorher den Kolben, aus dem man destillirt, tarirt hatte, nach 24-stündigem Stehen im Luftbade von 100 ^{0} C., gewogen werden konnten.

Noch empfehlenswerther ist es statt mit Aether mit Chloroform das Caffeïn auszuziehen, weil man auf diesem Wege rascher zum Ziele kommt, da, wie Verf. schon oben bemerkte, das Caffeïn leichter in Chloroform als in Aether löslich ist.

Obgleich Claus, der die Mulder'sche Methode einer Controle unterwarf, gegen dieselbe anführt, dass sie den Caffeïngehalt zu gering angäbe — und sowohl er als Mulder fanden ihn allerdings geringer als der Verf. — so kann W. die Schuld doch nur dem beimessen, dass beide zu kurze Zeit ausgewaschen haben. Verf. hat in der Regel auf 5 Grm. Kaffee oder Thee 250—300 CC. Aether angewendet und hat sich mehrmals durch Controlextractionen des getrockneten Magnesiarückstandes mit Chloroform überzeugt, dass er vollständig erschöpft werden kann.

Wenn Péligot meint, dass sich das Caffeïn beim Zusatz von gebrannter Magnesia zersetze, so muss W. das in Abrede stellen, denn wenn sich aus Thee- und Kaffeeauszügen ammoniakalische Dämpfe ent-

wickeln, so rühren dieselben jedenfalls von anderen Stoffen her; bei Zusatz von Kali und Baryt findet allerdings eine Zersetzung statt, aber letztere übertreffen in der Energie ihrer Wirkung die Magnesia auch um ein Beträchtliches. Auch spricht ein Versuch, den Würthner anstellte, dagegen: Derselbe nahm bei 3 Versuchen je 0,2 Grm. reines Caffeïn mit Krystallwasser in Arbeit und erhielt a. 0,180 Grm., b. 0,180 Grm. und c. 0,181 Grm. ohne Krystallwasser wieder, wo er 0,183 Grm. erwarten konnte.

Endlich nimmt die grosse Einfachheit der Methode schon augenfällig für sich ein, und vereinigt sie somit alle Vortheile, die man beanspruchen kann, in sich.

Als besonders zu beobachtende Momente bei der oben erwähnten Mulder'schen Methode nennt R. Würthner*) folgende: Es ist gut das Filtrat des wässrigen Auszugs zuerst für sich bis zur Syrupconsistenz zu verdampfen und dann erst den Magnesiazusatz zu machen. Der Magnesiarückstand muss durchaus sehr fein gepulvert sein, weil sonst die Extraction mit Aether eine unvollständige wird, da der Aether nicht vermag in die harten Klümpchen einzudringen und auf das in ihnen eingeschlossene Caffeïn lösend zu wirken. Da der Austrocknungsrückstand sehr hygroskopisch ist, muss das Zerreiben in der noch warmen Schale und mit vorher erwärmtem Pistill geschehen, um durch Ankleben der Masse an denselben einen Verlust zu vermeiden. Um die letzten noch an der Schale haftenden Theile des Rückstandes zu gewinnen, giesse man wieder eine kleine Menge Wasser in dieselbe, erwärme, so dass der Rest von den Wandungen sich löst und verdampfe das Wasser wieder unter einem geringen Magnesiazusatz. Es ist ferner sehr zu beachten, dass der Aether nur sehr langsam und erst nach längerem und mehrmaligem Maceriren das Caffeïn aus dem Pulver vollständig in sich aufnimmt. Die nicht genügende Beachtung dieses Umstandes ist wohl auch der Hauptgrund, dass der Mulder'schen Methode bisher nicht die ihr gebührende Achtung gezollt wurde und die nach ihr angestellten Analysen im Vergleich zu anderen Methoden einen geringeren Caffeïngehalt in den Untersuchungsobjecten erwiesen. Die Extraction mit Aether wird am besten folgendermassen ausgeführt: Man übergiesse den Magnesiarückstand etwa mit 150 CC. Aether, macerire 3 Tage lang unter häufigem Umschütteln, filtrire ab, und wiederhole die Maceration nochmals 12 bis

---

*) Vom Verf. eingeschickt.

24 Stunden, sammle darauf das Pulver auf dem Filter und wasche so lange mit Aether nach, bis ein auf einem Uhrgläschen verdunsteter Tropfen des Filtrates keinen Rückstand mehr hinterlässt. Zur vollständigen Lösung des aus 5 Grm. Theeblättern im Magnesiapulver befindlichen Caffeïns wurden meist gegen 300 CC. Aether verbraucht. Man ersieht hieraus, dass man sich nicht auf das gewöhnliche Löslichkeitsverhältniss des Caffeïns in Aether (1 : 194) verlassen und etwa nur ein diesem entsprechendes Aetherquantum in Anwendung bringen darf. Das Filtrat sammelt man am besten gleich in einem vorher bei 100° getrockneten, dann über Schwefelsäure erkalteten und nun tarirten Kölbchen. Aus demselben Kölbchen wird die Destillation des Aethers vorgenommen und dasselbe nebst dem Destillations-Rückstand 2 mal 24 Stunden lang bei 100° getrocknet, über Schwefelsäure erkalten lassen und nun gewogen. Darüber angestellte Versuche, ob mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure angesäuertes Wasser zur Extraction der Theeblätter mehr zu empfehlen sei als reines Wasser, ergaben in Uebereinstimmung mit Claus, dass ein solcher Säurezusatz nicht nöthig, ja es hatte derselbe sogar eine etwas geringere Caffeïnausbeute zur Folge. Folgende Zahlen werden das darthun:

3 Grm. Theebl. mit schwefelsäurehaltigem aq. behandelt ergaben 0,038 Grm. = 1,27 Proc. Caffeïn.

3 Grm. Theebl. mit schwefelsäurehaltigem aq. behandelt ergaben 0,044 Grm. = 1,48 Proc. Caffeïn.

3 Grm. Theebl. mit reinem aq. behandelt ergaben 0,046 Grm. = 1,53 Proc. Caffeïn.

Der zu diesen Versuchen genommene Thee war gewöhnlicher grüner Kugelthee. Lässt man auf reines Caffeïn die sehr verdünnten Säuren (etwa 5 bis 10 Tropfen Säure auf 150 CC. Wasser) bei 100° eine Zeit lang einwirken, so sind sie ohne nachtheiligen Einfluss, was das Resultat des folgenden Versuches beweist:

Von 0,2 Grm. krystallwasserhaltigen Caffeïns (entsprechend 0,183 Grm. krystallwasserfreien Caffeïns) wurden nach dem Lösen derselben, Verdampfen der Lösung mit Magnesiazusatz und Extraction des Rückstandes mit Aether erhalten bei Anwendung:

a) schwefelsäurehaltigen Wassers . .	0,180 Grm.	Caffeïn.
b) phosphorsäurehaltigen « . .	0,181 «	
c) reinen « . .	0,181 «	

Ganz in der obenerwähnten Weise kann bei der quantitativen Bestimmung des Caffeïns im Paraguay- und Capthee und in den Kaffeebohnen

verfahren werden. Als Beweis dafür, dass die Extraction des Magnesiapulvers auf genannte Weise ausgeführt eine vollständige ist, führt Verf. noch an, dass dasselbe bei nachheriger Behandlung mit Chloroform kein Caffeïn an dieses mehr abgab. Selbstverständlich kann, namentlich wenn es darauf ankommt, die Analyse schneller auszuführen, an Stelle des Aethers Chloroform angewendet werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Glycose etc. Die Thatsache, dass eine Lösung von Kupferoxydul aus einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber metallisches Silber fällt, dessen Gewicht dem zugesetzten Kupferoxydul äquivalent ist, benutzt M. F. Jean*) zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers. Als der Verf. die Quantität Kupferoxydul, welche 0,1 Grm. Rohrzucker, nachdem derselbe in Traubenzucker übergeführt, in der Kochhitze aus weinsaurer Kupferoxydlösung fällte, in Salzsäure löste, die Lösung ammoniakalisch machte und dieselbe zu einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd setzte, erhielt er 0,314, 0,316, 0,315 und 0,314 Grm. Silberoxyd, während die Theorie 0,315 Grm. verlangt. 1 Aeq. Glycose entspricht mithin 5 Aeq. metallischen Silbers, oder 100 Th. Glycose fällen 300 Th. Silber. 100 Th. Rohrzucker entsprechen 316 Th. Silber.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Eine Methode zur Analyse von Käsesorten. Alexander Müller**) hat in einer längeren Abhandlung die Resultate seiner chemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Käserei niedergelegt. Im Folgenden will ich das analytisch Interessante aus dem genannten Aufsatze mittheilen.

*) Compt. rend. Bd. 73, p. 1397.

**) Milchzeitung, Jahrg. 1872 No. 31. Vom Verfasser eingesandt.

Die Bestandtheile des frisch bereiteten jungen Käses sind dieselben wie diejenigen der Milch, nur in anderem Mengenverhältniss, vornehmlich Wasser, Caseïn und Fett; Milchzucker und Albumin können höchstens im Verhältniss des Wassergehaltes (soweit solcher nicht durch Hydratwasser bedingt ist) vorhanden sein, der Gehalt an Asche (d. h. an feuerbeständigen Mineralsubstanzen) hängt theils vom Caseïn, theils vom eingeschlossenen Milchserum ab. Die Bestandtheile, welche durch das Lab hinzutreten, sind quantitativ höchst unbedeutend. Unter anderen künstlichen Zusätzen kann im Allgemeinen nur das Chlornatrium in Betracht kommen.

Wo es sich nicht um Lösung ganz besonderer Fragen handelt, wird sich die Analyse auf die Bestimmung des Wassers, Fettes, Proteïns, Milchzuckers und der Asche beschränken.

Nach den Erfahrungen, welche er bei seinen Arbeiten über Milch, Rahm und Butter gemacht hat, sowie nach einigen Vorversuchen ist der Verfasser bei folgender Methode für die Analyse jungen Käses stehen geblieben.

Zur Ermittelung des Gehaltes an Wasser und Fett werden 2,5 bis 5,0 Grm. Käse als kleine würfelförmige Stückchen in ein nicht sehr enghalsiges Kölbchen von etwa 50 CC. Inhalt gebracht, einige Tage über Schwefelsäurehydrat bei (niedriger) Zimmertemperatur getrocknet*) und dann mit ungefähr 30 CC. absolutem Aether übergossen, darunter mittelst eines scharfen Spatels noch feiner zerschnitten und einige Tage kalt digerirt, unter öfterem Umkehren und selbstverständlich wohl verkorkt. Der fetthaltige Aether wird bis auf den letzten Tropfen und mit Nachspülung in ein tarirtes Becherglas abgegossen und darin langsam verdunstet. Je nach dem Wassergehalt, der seinen Ausdruck durch die Consistenz der Käsestückchen findet, wiederholt man die Trocknung über Schwefelsäure oder erneuert sogleich die Digestion mit Aether.

Dadurch dass man, was sehr leicht von Statten geht, die Fettmenge in einem bestimmten Theil des zweiten Aetheraufgusses bestimmt, erhält man die Unterlage zur Berechnung der in dem Käse zurückbleibenden Fettmenge. Für Käseproben mit nahezu gleichem Fettgehalt gelangt man so bald zu einer Correctionszahl, welche recht genaue Resultate gibt. In

*) Hat man eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe zur Verfügung, so kann man bei vielleicht 40° im luftverdünnten Raume trocknen und dadurch das Ziel in wenigen Stunden erreichen.

circa 4 Grm. Käse mit ungefähr 30 Proc. Fett und ebensoviel Proteïn verblieben beispielsweise nach 2 Aetherdigestionen ziemlich genau 3 Milligramme (d. i. $^3/_4$ per mille) Fett noch ungelöst, welches aus der gepulverten Masse ausgezogen, wachsartige Beschaffenheit zeigte.

Das ausgezogene Fett wird, nach Verdunstung des Aethers, bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. *)

Die (bis auf Spuren) entfetteten Käsestückchen werden bei allmählich gesteigerter Temperatur ebenfalls getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen ursprünglichem Gewicht und der Summe von Fett und entfettetem Käse ergibt den Wassergehalt.

Der entfettete und langsam getrocknete Käse bildet eine poröse, meist lichtgelbliche Masse, die sehr spröde und leicht pulverisirbar ist. Er ist ein bequemes Material, sowohl zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes, wonach das Proteïn durch Multiplication mit der Zahl 6,25 berechnet wird, als auch des Aschengehaltes.

Die Differenz von fettfreier Trockensubstanz und der Summe von Proteïn und Asche ergibt mit meist hinreichender Genauigkeit die Menge des Milchzuckers; handelt es sich aber um eine Vergleichung des im Käse befindlichen Milchzuckers mit demjenigen der Molken oder von ähnlichen Specialfragen, dann muss man zu einer directen Bestimmung des Milchzuckers schreiten.

Für die Einäscherung eignen sich auch frische Käseproben; wenn die Tiegel hinreichend gross sind und die Temperatur langsam erhöht wird, stimmt die Aschenmenge recht gut mit derjenigen überein, welche sich aus dem Verbrennungsrückstand der entfetteten Trockensubstanz berechnet. Dagegen sind von der sofortigen Trocknung einer frischen Käseprobe genaue Resultate für den Wassergehalt nicht zu erwarten. Erstens schmilzt das feuchte Caseïn für sich und wird hornartig dicht; zweitens zerfliesst das Fett und hüllt das hornartige Caseïn in einen ziemlich wasserdichten Ueberzug. Jedenfalls sollte man die Käseprobe vor der Erwärmung hinreichend entwässern, damit sie in höherer Temperatur porös bleibt. Für schnell zu lösende praktische Aufgaben dürfte es sich

---

*) Wenn statt des reinen Aethers das von dem Verfasser für die Milchanalyse vorgeschlagene Gemenge von absolutem Alkohol und Aether benutzt wird, verläuft die Trocknung des Käses viel schneller. In besagtem Gemenge löst sich jedoch neben dem Fett eine geringe Menge Milchzucker etc., was nicht unberücksichtigt bleiben darf.

empfehlen, den zu trocknenden Käse mit einer abgewogenen Menge Sand zu verreiben und zu verdünnen.

Für die directe Entfettung eignet sich nasser Käse nicht viel besser als für die Trocknung, da er von dem Lösungsmittel des Fettes (Alkohol ausgenommen) nur langsam und unvollständig durchzogen wird. Auch von der Entfettung des Käses, welcher schnell warm getrocknet und dadurch hornartig gemacht worden ist, in einem der gebräuchlichen Verdrängungs-Extractions-Apparate hat man keine sehr grosse Genauigkeit zu erwarten.

Ungleich schwieriger als die von jungem ist die Analyse von altem Käse, dessen Zusammensetzung nach Maassgabe der während des Reifens eingetretenen chemischen Veränderungen überaus complicirt sein kann.

Da des Verfassers Untersuchung über reifen Käse keinen anderen Zweck hatte, als nur im Allgemeinen die Richtung kennen zu lehren, nach welcher sich die hauptsächlichsten Bestandtheile des jungen Käses verändern, war auch die analytische Aufgabe eine eng begrenzte; gleichwohl bot sie genug Schwierigkeiten. Im Ganzen ist die für den jungen Käse angegebene Methode eingehalten worden; einige Beobachtungen verdienen besondere Erwähnung.

Der Wasser- und Aschengehalt ist sowohl in der fetthaltigen als entfetteten Substanz bestimmt worden mit nachstehendem Erfolge:

Vortrocknung über Schwefelsäure bei niedriger Zimmertemperatur.

Käse-probe	Wasserverlust vom 14. October 1865 a) in umgelegtem Kölbchen für Fettextraction.			b) in offenem Porzellantiegel für Veraschung.			
	bis 18.	21.	24.	17.	18.	21.	24. l. M.
No.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1	6,1	11,8	20,4	13,0	18,1	19,5	31,1
2	6,0	11,2	18,9	—	18,3	27,7	31,8
3	8,2	13,9	21,4	—	16,5	23,7	26,5
4	6,7	12,9	21,3	—	24,2	31,9	34,4
2'	6,9	11,7	18,9	—	11,9	21,6	27,4
3'	5,2	9,8	13,2	—	16,9	24,2	26,8
4'	8,0	12,8	20,4	11,3	16,2	24,9	28,0

Die Tabelle zeigt, dass die Trocknung im stehenden Tiegel bedeutend schneller erfolgt als im liegenden Kölbchen. *)

*) Zur Trocknung im Tiegel ist zu bemerken, dass von Probe 4 oder 2' ein Käsestückchen herausgefallen war, aber zu Probe 4 gelegt worden ist statt zu

Der Inhalt der Tiegel wurde vom Exsiccator hinweg in das Luftbad gebracht und anfänglich bei 80°, dann bei wenig über 100°, im Ganzen 13 Stunden, getrocknet. Schmelzung des Caseïns trat weder bei der einen noch bei der anderen Abtheilung ein; eigentliche Gewichtsconstanz wurde bei den fetthaltigen Proben nicht erreicht.

Als Gesammttrocknungsverlust ist gefunden worden für

die Proben No.	1	2	3	4	2′	3′	4′	
im entfetteten Zustand	36,37	36,56	30,83	32,41	36,71	31,02	31,78	Proc.
im fetthaltigen	37,3	37,4	32,4	39,3	33,4	32,9	33,6	«
desgl. mit Correction	—	—	—	34,5?	37,5?	—	—	«

Die Trocknungsverluste der fetthaltigen Substanz sind ganz wider Erwarten merklich höher als die der entfetteten. Der Grund liegt darin, dass sich von der grossen Oberfläche der porösen Käsestückchen ein Theil der vorhandenen fetten Säuren verflüchtigt hat, während dieselben in dem geschmolzenen Fett nach dessen Isolirung zurückgehalten werden.

Bei der Veraschung im Erdmann'schen Muffelofen sind als unverbrennliche Rückstände erhalten worden:

für die Proben No.	1	2	3	4	2′	3′	4′	
im entfetteten Zustand	4,58	4,98	5,20	4,62	4,88	5,16	4,72	Proc.
im fetthaltigen	4,70	5,06	5,27	4,45	5,32	5,20	4,84	«
desgl. mit Correction	—	—	—	4,84?	5,04?	—	—	«

Die Correctionen für den Trockenverlust und Aschengehalt der fetthaltigen Proben No. 4 und 2′ sind mit Benutzung der absoluten Gewichtszahlen berechnet worden; nach der Correspondenz, welche zwischen den Proben 2 und 2′ sowie 4 und 4′ statthaben muss und welche durch die Correction auch ihren Ausdruck findet, hat man allen Grund, die corrigirten Werthe des Trocknungsverlustes und Aschenrückstandes für die richtigen zu halten.

Ein Vergleich der Aschenprocente mit und ohne vorhergehende Entfettung lässt diejenigen der entfetteten Proben durchgängig etwas niedriger

---

Probe 2′, wozu es unzweifelhaft gehört haben muss. Mit der später angeführten Correction für die Nummern 4 und 2′ zeigt sich die Wasserverdunstung aus dem Tiegel ziemlich proportional dem Gesammtwassergehalt.

Bei den Kölbchen ist diese Proportionalität innerhalb des gewährten Zeitraums noch durch die Verschiedenartigkeit anderer Einflüsse verdeckt. Die Fertigtrocknung der in ihnen enthaltenen Proben erfolgte erst nach der Fettextraction.

finden, allerdings nur $^1/_8$ Proc. — Sollte eine entsprechende Menge durch den Aether mit dem Fette gelöst und entfernt worden sein?

Da die Veraschung der entfetteten Proben leichter als die der fetthaltigen von Statten geht, ist nicht anzunehmen, dass sich von der Asche derselben zufolge stärkerer oder längerer Erhitzung mehr verflüchtigt habe.

Die Fettbestimmung ist für den alten Käse ganz wie für den jungen ausgeführt worden. Bei weitergehenden Untersuchungen wird man den Gehalt an Milchsäure, an fetten Säuren und möglicherweise an Ammoniakverbindungen der letzteren zu berücksichtigen haben.

Die Bestimmung des Stickstoffs als Grundlage für die Proteïnberechnung ist wenigstens für einige Proben in dreierlei Weise vorgenommen worden, in so fern als man den Ammoniakgehalt theils der frischen Käseprobe, theils der entfetteten Trockensubstanz und den Gesammtstickstoff der letzteren ermittelt hat.

Für die Isolirung des Ammoniaks hat das Schlösing'sche Princip der Diffusion gedient.

Es wurden von der frischen Käseprobe No. 2. 5,440 Grm., von No. 3. 5,066 Grm. mit Wasser zu einer Emulsion zerrieben, in den Apparat gespült und darin mit Kalihydrat übersättigt. Nachdem während 14 Tagen (vom 16. bis 30. Oktober 1865) bei ungefähr 19⁰ C. der Apparat täglich zweimal umgeschwenkt worden war und das an der Decke angebrachte rothe Lackmuspapier die durch das entwickelte Ammoniak erzeugte Bläuung wieder verloren hatte, bestimmte man alkalimetrisch die gleichzeitig bewirkte Aciditätsabnahme der eingeschlossenen titrirten Schwefelsäuremenge.

Von der entfetteten Trockensubstanz kamen nur 0,2 Grm. oder wenig mehr, entsprechend nahezu $^3/_4$ Grm. frischer Substanz, im feingepulverten Zustand mit Natronhydrat zur Ammoniakbestimmung, welche binnen drei Tagen beendigt war.

Der Rückstand wurde mit Säure übersättigt und der darin organisch gebundene Stickstoff nach Will-Varrentrapp'scher Methode quantitativ bestimmt. Da die Ermittelung des Gesammtstickstoffs in der entfetteten Trockensubstanz durch directe Verbrennung Zahlen gab, welche mit der Summe des Stickstoffs aus dem Ammoniak und des organisch gebundenen gut stimmten, wurde die Mehrzahl der Proben in dieser einfachen Weise analysirt.

Bezüglich der Art und Weise, wie A. Müller die Mittelproben genommen hat, muss ich auf die Originalabhandlung verweisen. Der Ver-

fasser hat dort auch die eigenthümlichen Schwierigkeiten besprochen, welche sich dabei geltend machen.

Einem grossen Käse, welchem eine mehrmonatliche Reifezeit bevorsteht, direct eine Mittelprobe zu entnehmen, hält der Verf. für beinahe unmöglich; der Käse ist wie ein Individuum, das eine schwere Verwundung nicht ohne ernstliche Gefahr für seine Existenz erträgt.

Will man hinwiederum schon vor der Formung der Käsemasse eine Mittelprobe abscheiden, so müssen alle stofflichen Verluste oder Zusätze während des Formens und Pressens bis zur vollendeten Reife auf's Genaueste verfolgt werden; das kann nur ein Chemiker, nur am Orte der Käsebereitung und selbst da nur mit grosser Umsicht und Arbeit.

Ueber die Untersuchung türkischroth gefärbter Stoffe auf ihre Aechtheit. Die von V. Wartha *) beschriebene Methode zur Darstellung reinen Pflanzenalizarins benutzt Armand Müller**) mit einigen unwesentlichen Modificationen zur Beantwortung der Frage hinsichtlich der Aechtheit türkischroth gefärbter Stoffe.

Wartha zieht die türkischroth gefärbten Stoffe mit einem Gemenge von Alkohol und starker Salzsäure im Wasserbade aus, fällt die Lösung mit Kali, filtrirt den prächtig purpurvioletten Niederschlag ab, wäscht denselben aus und zersetzt ihn dann auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure; die so erhaltene orangegelbe Masse wird sodann gewaschen und nach dem Trocknen sublimirt. Man erhält so in einer halben Stunde grössere Mengen vom reinsten Alizarin.

Als der Verfasser Wartha's Versuche wiederholte, wurde er aufmerksam auf die ungleichzeitig erfolgende Ablösung des Pigmentes der aus verschiedenen Türkischrothfärbereien stammenden Gewebe im nämlichen Auszugsbade. Eine nähere Untersuchung ergab nun das eben so interessante als unerwartete Resultat, dass die Entfärbungszeit nicht etwa bedingt ist durch einen variirenden Gehalt an Alizarin, sondern direct proportional ist der Aechtheit der Farben gegen Licht, Soda, Seife, Säuren und oxydirende Agentien (Chlorkalk, übermangansaures Kali etc.) also unzweifelhaft von der Methode der Beizung abhängt. Durch weitere Prüfungen stellte sich heraus, dass, je grösser der Thonerdegehalt eines

*) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 3, 545.
**) Dingl. polyt. Journ. 204, 77.

türkischrothen Stoffes ist, um so mehr die Farbe befähigt wird, der Alkohol-Salzsäuremischung längere Zeit Widerstand entgegenzusetzen und umgekehrt; während gefärbtes Zeug, dem mit Aether mehr oder weniger von der bekannten rothen Fettalizarinverbindung entzogen werden konnte, sich als am wenigsten solid erwies. Der Verfasser will mit dem Gesagten nicht etwa behaupten, dass die Anwendung von mehr Oel im Mordant die Farbe unächter mache, sondern er sieht in den Versuchen den Beweis dargelegt, dass das Oel nur dann dem Roth dienlich ist, wenn es vollständig in jenen noch unbekannten, sogenannten oxydirten Zustand übergeführt ist, in welchem es sich in Aether nicht mehr löst, dass aber ein Rest unverseifter Fettsäuren, vielleicht auch Oel, besonders am Lichte sehr ungünstig auf das Alizarin einwirkt.

Zur Prüfung in gedachter Richtung werden von den zu untersuchenden Stoffen gleiche Gewichtstheile, oder, bei Geweben derselben Fadenzahl, auch gleichgrosse Abschnitte in ein Auszugsbad gebracht, welches aus 10 Vol. Weingeist von 96 Proc. Tr. und 1 Vol. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. besteht. Die Mischung, von welcher etwas grosse Quantitäten in Anwendung zu bringen sind, wird auf dem Wasserbade langsam bis auf circa 50° C. erwärmt. Man sieht bald den einen oder den anderen Abschnitt bleicher werden und notirt endlich die Zeit, welche vom Eintauchen bis zur vollständigen Entfärbung, d. h. bis jeder röthliche Ton am Gewebe verschwunden ist, verging; ebenso wird auch die Entfärbungszeit der übrigen Abschnitte genau aufgezeichnet. In den so erhaltenen Zahlen hat man, nach dem Verfasser, ein hinreichend genaues Verhältniss der Aechtheit aller untersuchten Farben unter sich.

Nachweisung von Wasser in ätherischen Oelen. Georg Leuchs*) macht darauf aufmerksam, dass alle durch Wasser aus Pflanzentheilen destillirten ätherischen Oele auch dann Wasser enhalten, wenn sie ein vollkommen klares Ansehen zeigen.

Setzt man solchen Oelen ihr mehrfaches Volumen Petroleumäther (sogenanntes Benzin) zu, so tritt sofort eine Trübung von sich ausscheidenden Wassertröpfchen ein, welche desto stärker ist, je grösser der Wassergehalt der ätherischen Oele.

Verfasser hat auf diese Weise die folgenden Oele untersucht.

Als wasserhaltig wurden befunden:

---

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 6, 159.

Lavendel-, Nelken-, Spik-, Zimmt-, Rosmarin-, Sassafras-, Wachholder- und Bergamottöl.

Spuren von Wasser enthielten:

Portugallöl und das Oel der Gaultheria procumbens.

Wasserfrei waren dagegen:

Terpentin-, Cedern-, Citronen-, Rauthen- und Bernsteinöl.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Pettenkofer'schen Gallenprobe. S. L. Schenk*) verwerthet ebenso wie schon Bogomoloff**) die Absorptionsstreifen, welche eine in verdünnter alkoholischer Lösung angestellte Pettenkofer'sche Gallenprobe zeigt, zur Unterscheidung von ähnlichen Reactionen, die man mit Eiweisskörpern, Oelsäure, Amylalkohol etc. erhält. Die Angabe von Bogomoloff, dass die verschiedenen Gallensäuren verschiedene Streifen geben, erwies Schenk als unrichtig. — Als constant fand der Verf. für verdünnte Lösungen einen Streifen bei F, welcher etwa die Hälfte des Zwischenraumes zwischen E und F verdeckt und einen Streifen bei E, zwischen D und E. Frische Galle gab auch einen Absorptionsstreifen zwischen C und D, der jedoch verschwand, wenn die Galle vorher durch Thierkohle vom Farbstoff befreit wurde. Die Streifen bei F und E sind bei anderen ähnlich gefärbten Flüssigkeiten nicht nachzuweisen.

Ueber die Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper. Füttert man einen gut genährten Hund neben seiner gewöhnlichen Nahrung mit soviel Sarkosin (Methylglycocoll) dass der N desselben dem N des täglich ausgeschiedenen Harns entspricht, so verschwinden nach den Untersuchungen von O. Schultzen***) der Harnstoff und die Harnsäure vollständig aus dem Harn und es treten dafür eine Reihe neuer, wohlcharakterisirter Substanzen auf, deren Constitution ein helles Licht auf die bisher unbekannten normalen Vorgänge des Stoffwechsels wirft und die nach folgendem Verfahren aus dem Urin gewonnen werden können. Der innerhalb

---

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaften 1872, p. 711.

**) Diese Zeitschr. 7, 514.

***) Bericht d. deutsch. chem. Ges. 5, 578.

der nächsten 2 Stunden nach der Fütterung entleerte Harn wird mit Bleiessig vollkommmen gefällt, das Filtrat mit Silberoxyd geschüttelt um alles Chlor zu entfernen, von überschüssigem Silberoxyd und Chlorsilber abfiltrirt und mit H_2S behandelt. Das Filtrat von den Schwefelmetallen wird im Wasserbade zum dicken Syrup eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure in Ueberschuss versetzt und sehr oft mit grossen Quantitäten Aether geschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Aethers einen farblosen Syrup in reichlicher Menge. Dieser enthält 2 Substanzen, welche wie folgt getrennt werden. Man kocht den Syrup in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Baryt wobei viel CO_2 entweicht. Das Filtrat wird verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Es wird dadurch in schneeweissen Krystallen das Barytsalz einer neuen Säure gefällt, während die alkoholische Lösung nach dem Verdunsten prachtvolle, tafelförmige, übereinander gelagerte, glashelle Krystalle hinterlässt, deren Analyse zu der Formel $C_4 H_8 N_2 O_3$ führten. Erhitzt man diesen Körper mit einer heiss gesättigten Barytlösung im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur, so zerfällt er in CO_2, NH_3 und Sarkosin

$$C_4 H_8 N_2 O_3 + H_2O = NH_3 + CO_2 + C_3 H_7 NO_2$$

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die Constitution dieses Körpers folgende ist:

$$H_2 NCO - . - N \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2\ CO_2H \end{array} \right.$$

das heisst, der Körper ist einmal Harnstoff, an dessen einem N die beiden Wasserstoffe durch Methyl und Essigsäure ersetzt sind, oder zum anderen ein Sarkosin an dessen N der Rest der Carbaminsäure hängt. Gehen wir von der letzteren Anschauung aus, so ergibt sich von selbst folgende Betrachtung. Das Sarkosin, welches dem Körper zugeführt ist, findet auf seinem Wege die Carbaminsäuregruppe vor und vereinigt sich mit derselben unter Austritt von Wasser zu dem oben beschriebenen substituirten Harnstoff. Träte anstatt Sarkosin einfach Ammoniak mit dieser Gruppe in Berührung, so würde daraus der normale Harnstoff entstehen. Die Constitution des gleich zu besprechenden Barytsalzes bestätigt, dass dieses wirklich der Vorgang im normalen Organismus ist.

Die Analysen führten bei den Barytsalzen zu folgender Formel:

$$(C_3 H_7 N_2 SO_4)_2 Ba + 2 H_2 O.$$

Beim Erhitzen mit überschüssiger Barytlösung bildet sich $Ba SO_4$, NH_3 und Sarkosin. Die Constitution der Säure ist also folgende:

$$H_2 N S (\Theta_2) N \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \, C\Theta_2 H, \end{array} \right.$$

also eine Verbindung von Sulfaminsäure mit Sarkosin unter Wasseraustritt. Hier ist nun die Sulfaminsäure der Körper, den das Sarkosin vorgefunden hat; unter normalen Verhältnissen gibt die im Albumin präformirte Sulfaminsäure Schwefelsäure und Ammoniak, welches letztere sich mit der Carbaminsäure zu Harnstoff verbindet. Der mit Schwefelsäure versetzte Rückstand, aus welchem der Aether die eben beschriebenen Substanzen aufgenommen hat, enthält nun noch eine Menge anderer wohlcharakterisirter Körper, über deren Zusammensetzung Schultzen weitere Mittheilungen verspricht. Voraussichtlich sind dieses ebenfalls Verbindungen des Sarkosins mit anderen Producten der regressiven Metamorphose.

Reicht man grössere Gaben von Sarkosin bei Hühnern, welche bekekanntlich den grössten Theil ihres N der Nahrung in Form von harnsaurem Ammon ausscheiden, so verschwindet die Harnsäure aus dem Harn vollständig und es entstehen leicht lösliche, wohlcharakterisirte Verbindungen, mit deren Untersuchung der Verf. noch beschäftigt ist. Sie werden wahrscheinlich wichtige Aufschlüsse über die Constitution der Harnsäure geben.

Wir haben also im Sarkosin ein Mittel, um die wichtigsten Stoffwechselveränderungen des thierischen Organismus, allem Anschein nach in ganz unschädlicher Weise hervorrufen zu können. Unzweifelhaft sind hier auf wissenschaftlicher Grundlage die wichtigsten Fingerzeige für praktisch ärztliches Handeln gegeben.

Zur Bestimmung der Harnsäure. R. Maly *) hat die Substanz untersucht, welche bei der Harnsäurebestimmung nach E. Salkowski's Methode, durch eine ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von viel überschüssigem Ammon aus harnsäurehaltigen Flüssigkeiten gefällt wird und gefunden, dass der unter den genannten Bedingungen entstehende flockige Niederschlag kein harnsaures Silber sein kann, da dieses bei Gegenwart von viel freiem Ammon löslich ist, dass er vielmehr eine Doppelverbindung von harnsaurem Silber mit harnsaurem Alkali (oder Erdalkali) ist.

Bringt man zu dem klaren Gemisch von harnsaurem Ammon und ammoniakalischer Silberlösung einige Tropfen salpetersaures Kali oder Natron, oder auch Salmiak-, Kochsalz-, Glaubersalzlösung oder Magnesia-

*) Archiv d. Physiol. 6, 201.

mischung etc., so entsteht sofort (überschüssiges Ammoniak vorausgesetzt) ein in allen Fällen gleich aussehender, leichter, grossflockiger bis gelatinöser weisser Niederschlag, der sich nach einiger Zeit absetzt, dann meist schmutzigweiss oder gelblich erscheint, und fast alle Harnsäure enthält. Dieselbe Fällung erscheint, wenn man aus einer harnsäurehaltigen Flüssigkeit die Harnsäure wie gewöhnlich mit starker Salzsäure ausfällt, nach 24 oder 48 Stunden filtrirt und das nun ammoniakalisch gemachte Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung und einigen Tropfen von einer Lösung der oben genannten Salze versetzt. Letzterer Zusatz ist hier meist nicht nöthig, da schon durch das Absättigen der freien Salzsäure genug Salze in der Flüssigkeit sind, ebenso dann nicht, wenn vorher die Lösung bereits ein Kali-, Natron-, Magnesiasalz etc. enthält. Dieser Fall trifft aber beim Harn immer zu.

Die Darstellung und Analyse grösserer Mengen dieses Niederschlags war nicht ganz glatt und ohne Schwierigkeit auszuführen, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit, die zwar nicht so gross ist wie bei dem aus Harn gefällten Körper, aber doch immer eine Dunkelfärbung bedingt. Auch ein anhaltendes Waschen verträgt der Niederschlag nicht, und wird er auf einmal mit viel Wasser übergossen, so tritt sichtlich Zersetzung ein, er wird feinpulverig und geht oft ganz durchs Filter. Er wurde deshalb nur mit kleinen Wassermengen gewaschen, zwischen dicken Papierlagen gepresst und im Vacuum getrocknet, stellte dann schwere klingende Stücke dar von braunem Glanz, nicht ganz ohne eingetretene Reduction, aber doch ausreichend rein, um durch die Analyse ihn als ein Silberdoppelsalz zu erkennen.

1. Etwa 3 Liter einer Lösung von Harnsäure in Ammoniak wurden mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt und mit Gypswasser der Niederschlag hervorgerufen. Letzterer war schmutzig weiss, flockig, und stellte trocken bronceartig glänzende spröde Stücke dar.

Zur Analyse wurde er wie die folgenden in verdünnter Salpetersäure gelöst, was, durch Erwärmen unterstützt, unter Gasentwicklung und Zersetzung der Harnsäure leicht stattfindet, verdünnt, das Silber mit Salzsäure und im Filtrat der Kalk mit Oxalsäure und Ammon gefällt.

0,7712 Grm. Substanz gaben 0,3710 Grm. Chlorsilber, und 0,0860 Grm. kohlensauren Kalk, und kleine Mengen Ammoniak, die nicht direct bestimmt wurden.

Er enthält daher 36,3 Proc. Silber und 4,4 Proc. Calcium, während ein Doppelsalz von harnsaurem Silber-Kalk ($\mathrm{Ꞓ}_5 H_2 Ag \mathrm{Ꞓ}a N_4 \Theta_3$) 36,7 Proc.

Ag und 6,7 Proc. Ca verlangt. Eine kleine Menge Kalk war durch Ammon vertreten.

2. Harnsaures Silber-Kali. Eine Lösung von Harnsäure in Ammon wurde mit ammoniakalischer Silberlösung und dann mit Salpeterlösung versetzt. Niederschlag flockig-schleimig weiss, schrumpft ungemein stark beim Trocknen, und sieht dann wie der vorige aus.

0,4138 Grm. Substanz gaben 0,2545 Grm. AgCl und 0,0313 Grm. $K_2 S\Theta_4$ nebst etwas Ammoniak.

Er enthält daher 46,27 Proc. Ag, 3,40 Proc. K und ist also ein sehr silberreiches Urat, das beiläufig einer Doppelverbindung von harnsaurem Silberoxyd mit harnsaurem Silber-Kali: $\mathrm{C}_5 H_2 Ag_2 N_4 \Theta_3 + \mathrm{C}_5 H_2 Ag KN_4 \Theta_3$ entspricht, welche verlangt 46,6 Proc. Ag und 5,6 Proc. K. Eine kleine Menge Kalium war auch hier durch Ammonium ersetzt, das beim Uebergiessen der getrockneten Verbindung mit verdünnter kalter Natronlauge leicht nachgewiesen wurde. Direct bestimmt wurde das Ammoniak in folgendem Niederschlag.

3. Harnsaure Silbermagnesia. Giesst man zu einer ammoniakalischen Harnsäurelösung Magnesiamischung, so fällt (wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt) ein weisser Niederschlag von harnsaurer Magnesia; das klare Filtrat davon gibt dann auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung noch einen reichlichen flockig-schleimigen Niederschlag. Er hielt das Aussüssen besser aus als die übrigen, wurde aber dann noch beim Trocknen im Vacuum dunkelfarbig.

0,6120 Grm. gaben 0,2765 Grm. Chlorsilber, 0,0805 Grm. pyrophosph. Magn. und Ammoniak entsprechend dem Aequivalent von 0,0875 Grm. Platin.

Er enthielt daher 34,0 Grm. Silber, 2,84 Grm. Magnesium und 1,59 Proc. Ammonium, war demnach ein Gemenge von harnsaurer Silbermagnesia und harnsaurem Silberammon.

4. Harnsaures Silberammon. Es ist schon erwähnt, dass die Lösung von Harnsäure in Ammoniak nach Silberzusatz auch durch Salmiak in gleicher Weise wie mit Salpeter etc. gefällt wird. Dieser Niederschlag enthält getrocknet sehr viel Ammoniak und ist im Wesentlichen ein Gemenge von harnsaurem Ammon, aber er hält auch noch immer einen Rest Chlor, so dass er beim Auflösen in Salpetersäure etwas Chlorsilber zurücklässt.

Es wären darnach folgende Punkte hervorzuheben:

1. Harnsaures Silberoxyd scheint ein für sich nicht existenzfähiger Körper zu sein.
2. In viel freiem Ammoniak ist Harnsäure zugleich mit Silberoxyd als klare Flüssigkeit löslich, wenn andere Salze darin nur in kleiner Menge sich vorfinden.
3. Bei Gegenwart von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden und freiem Ammoniak gibt die Harnsäure mit Silber in verschiedenen Verhältnissen Doppelsalze, die weiss, gelatinös-flockig und sehr schwer (viel schwerer als freie Harnsäure) löslich sind. Sie sind vorzüglich geeignet, kleinere Mengen Harnsäure, welche durch Salzsäure nicht mehr ausgefällt werden, auszufällen und nachzuweisen.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber den Arsengehalt der Zimmerluft. H. Fleck*) hat durch eine Reihe interessanter und wichtiger Versuche den Beweis geliefert, dass Arsenikwasserstoffgas in der Luft eines Zimmers, in welchem Schweinfurter Grün als Anstrich der Wandfläche oder der Tapete verwendet wird, vorkommt, so dass nicht allein die staubförmigen, mechanischen Beimengungen des Arseniks in der Zimmeratmosphäre, sondern auch gasförmig diffundirter Arsenwasserstoff, ein Zersetzungsproduct der freien arsenigen Säure in dem Schweinfurter Grün, als Ursache chronischer Arsenikvergiftungen zu erkennen ist. Seine sinnreich angestellten Versuche beweisen ferner, dass die Entwicklung des Arsenwasserstoffgases vorwaltend unter Mitwirkung der Zimmerfeuchtigkeit und organischer Materien und zwar hauptsächlich der organischen Bindemittel stattfindet, sowie, dass überall da. wo organische Stoffe mit freier Arsensäure zusammentreten, die Entwicklung des Gases möglich ist, eine Consequenz die sich nun auch auf die arsenhaltigen Anilinfarben bei Tapeten übertragen lässt. Was die von Fleck in Anwendung gezogenen Methoden betrifft, so müssen wir auf das Original verweisen, da ein Auszug nicht wohl möglich ist.

Ueber die Verwendbarkeit des Chloroforms als Lösungs- und Trennungsmittel für giftige Pflanzenstoffe bei forensischen Unter-

*) Zeitschr. f. Biologie, 8, 444.

suchungen. In dieser Richtung von J. Nowak*) ausgeführte Ausschüttelungsversuche lehrten, dass der alkalisch gemachten Lösung durch Chloroform rasch und vollständig schon in der Kälte entzogen werden: Strychnin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Caffeïn, Theobromin, Emetin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Veratrin, Physostigmin, Narkotin, Codeïn, Thebain, Nicotin und Coniin. Etwas langsamer wird Brucin, Colchicin und Papaverin, erst in der Wärme Sabadillin und in geringer Menge Narceïn aus alkalischer Lösung aufgenommen. Pikrotoxin geht weit leichter aus saurer als aus alkalischer Lösung in das Chloroform über. Weitere Versuche zeigten, dass alle jene Substanzen, welche aus der wässerig alkalischen Flüssigkeit vom Chloroform aufgenommen werden, demselben durch mehrmaliges Schütteln mit saurem Wasser wieder entzogen werden können, während die fremdartigen fettigen und sonstigen Beimengungen im Chloroform zurückbleiben. Auf Grundlage dieser Erfahrungen wurde ein systematischer Gang zur Aufsuchung giftiger Pflanzenstoffe aufgestellt, dessen Brauchbarkeit durch praktische Versuche in der Weise erprobt wurde, dass gewogene Mengen verschiedener Gifte mit zweckmässig gewählten Leichentheilen vermengt und dann aufgesucht wurden. Die hierbei erhaltenen Resultate zeigten, dass in vielen Fällen die ganze Menge des den Leichentheilen zugesetzten Giftes, in den meisten der grösste Theil desselben, wiedergefunden wurde. Die erhaltenen Resultate befriedigten aber insbesondere des hohen Grades von Reinheit wegen, welchen die aus Chloroform wiedergewonnenen Substanzen zeigten, so dass an denselben sofort die Identitätsreactionen vorgenommen werden konnten.

Zur Abscheidung und zum Nachweise des Strychnins in gerichtlichen Fällen. J. St. Clair Gray und J. B. Lyman**) machen darüber folgende Mittheilungen. Nach Gray zerreibt man die zu untersuchenden Massen mit destillirtem Wasser in einem Mörser zu Brei, versetzt mit Essigsäure im Ueberschuss, digerirt etwa 24 Stunden bei 27° C. und bringt darauf auf einen Dialysator, welcher auf der 10fachen Menge Wasser schwimmt. Nach 48 Stunden verdampft man das Dialysat auf eine Drachme, macht nöthigenfalls mit Essigsäure deutlich sauer und schüttelt nun wiederholt alle 5 Minuten mit der doppelten Menge Chloroform, bis dieses beim Verdunsten keinen Rückstand mehr lässt. Die

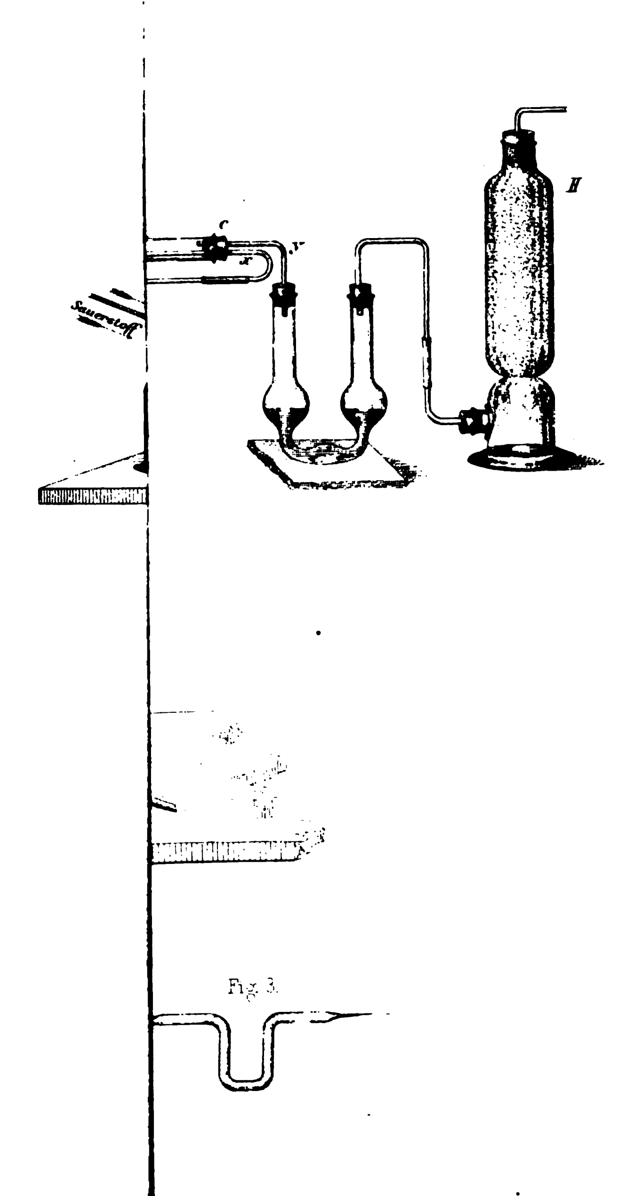
*) Ber. d. Academ. d. Wissenschaften in Wien 1872, 126.

**) Neues Jahrbuch f. Pharm. Bd. 37, p. 214.

wässerige Lösung versetzt man darauf mit Ammon im Ueberschuss, schüttelt aufs Neue 5 Minuten mit dem 4fachen Vol. Chloroform und verdunstet letzteres auf Uhrgläsern derart, dass man jede Anhäufung des Alkaloids an einer kleinen Stelle vermeidet, indem man die Verdunstung eines jeden einzelnen Tropfens abwartet. Der Rückstand wird sodann mit einem Tropfen conc. reiner Schwefelsäure befeuchtet, und wenn er sich damit nicht dunkler färbt, zur Otto'schen Farbenreaction benutzt. Tritt Braunfärbung ein, so setzt man noch einige Tropfen $H_2 S \Theta_4$ hinzu, erwärmt bis zur vollständigen Verkohlung, übersättigt mit Ammon und behandelt nochmals mit Chloroform. Essigsäure ist nach Gray zum Ausziehen der Massen allen anderen Säuren vorzuziehen, weil sie die Eiweissstoffe besser coagulirt, Amylum nicht in Zucker verwandelt, leicht wieder zu entfernen ist und das leicht löslichste Strychninsalz bildet. — Die Farbenreaction tritt nach Gray auch sehr schön hervor, wenn man die Schwefelsäurelösung des Strychnins auf ein Platinblech bringt, das man mit dem negativen Pole einer einzelligen galvanischen Batterie in Verbindung setzt, während der positive Poldraht in die Lösung taucht.

Die physiologische Reaction bei Fröschen sah Gray schon nach $^1/_{10000}$ Gran bei nicht zu grossen Thieren eintreten und kann die Empfindlichkeit der letzteren durch Entziehung von Feuchtigkeit gesteigert werden, indem man sie möglichst gut mit einem Handtuche abtrocknet und unter einer Glasglocke auf eine Lage von Löschpapier setzt, worauf man sie 24 Stunden lässt. Bei so geschwächten Fröschen genügen schon $^1/_{30000}$ Gran um die charakteristischen Strychnin-Krämpfe in 15 Minuten hervorzurufen.

Nach Lyman sind alle Ozonide im Stande, bei chemisch reinen Materien die Farbenreactionen hervorzubringen. Ferner gibt er an, dass bei irgend welchen Verunreinigungen übermangansaures Kali und Silberoxyd und daneben Manganhyperoxydhydrat den chromsauren Verbindungen weit überlegen seien, wobei indess im Auge behalten werden müsse, dass bei den Permanganaten nicht das Auftreten der Purpurfarbe allein das Charakteristische ist, da sie einen ähnlichen, wenn auch nicht so brillanten, später in gelblich übergehenden Farbenton auch mit anderen organischen Stoffen geben, sondern der Uebergang von Purpur in Hellroth, welcher nur dem Strychnin zukomme.



Lith. Anst. v. F. W

C. W. Kreidel's Verlag Wiesbaden.



Ueber das Vorkommen des Quercetins und Quercitrins im Catechu und Sumach.

Von

Julius Löwe.

Am Schlusse meiner Mittheilung über Catechugerbsäure (Journal für prakt. Chemie Jahrg. 1868) erwähnte ich eines gelben krystallinischen Körpers, welcher beim Schütteln mit Aether aus der wässrigen Catechulösung ausgezogen und nach Abziehen des Lösungsmittels gewonnen wird. Weitere Versuche haben festgestellt, dass fraglicher Körper Quercetin ist. Die weitere Reindarstellung desselben wurde ausgeführt durch öftere Behandlung des Aetherrückstandes mit grösseren Mengen kochenden Wassers, wobei der Rückstand unlöslich blieb, lösen desselben in heissem Weingeist von 90 % und vermischen der gelben weingeistigen Lösung mit kochendem Wasser, wobei das Quercetin in lichtgelben Nadeln auskrystallisirte. Nachstehend verzeichnete Resultate wurden nach zweimaliger Fällung von den bei 120° C. getrockneten Krystallen erhalten:

		I.		II.		III.	
Genommen Subst.	=	0,197	Grm.	0,3276	Grm.	0,188	Grm.
Gefunden CO_2	=	0,428	«	0,719	«	0,4116	«
C	=	0,11673	«	0,1961	«	0,11226	«
%	=	59,254		59,860		59,713.	
Gefunden H_2O	=	0,0606	Grm.	0,104	Grm.	0,0590	Grm.
H_2	=	0,00674	«	0,01155	«	0,00655	«
%	=	3,421		3,536		3,484.	

In allen Catechuarten liess sich ein Gehalt an Quercetin feststellen, allein bei manchen Sorten muss man schon mehrere Pfunde in Arbeit nehmen, um über das Auftreten genannter Verbindung ausser Zweifel zu bleiben. Die Lösungen aus Catechusorten waren zur gleichzeitigen Gewinnung des Catechins meist kalt bereitet und obschon das Quercetin in kaltem Wasser fast absolut unlöslich ist, so muss seine Löslichkeit hier durch die Anwesenheit der Catechugerbsäure etc. bedingt sein.

Aus den verschiedenen Sumachsorten, wie sicilianischer Sumach, tyroler Sumach liessen sich ähnliche Krystalle gewinnen, jedoch meist nur, wenn die Extraction anfänglich mit Weingeist geschah, wobei nach Abziehen des Weingeistes und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser aus dieser wässrigen Lösung die Krystalle nach ähnlichem Verfahren gewonnen wurden. Sie unterschieden sich jedoch von dem Quercetin durch ihre Löslichkeit in einer grösseren Menge kochenden Wassers, bei dessen Erkalten sie sich in lichtgelben Nadeln, oft auch mehr in gelben Flocken, ausschieden. In etwas grösserer Menge liefert sie der sicilianische Sumach, allein immer muss man auch von diesem einige Kilogramme verarbeiten. Sie gaben im Mittel bei der Analyse $C = 52{,}60$ $H = 4{,}83$ und zeigten im Uebrigen das Verhalten des Quercitrins.

Ueber Sumachgerbsäure.

Von

Julius Löwe.

In meiner kürzlich veröffentlichten Arbeit über Gallusgerbsäure (diese Zeitschr. **11**, 365) sprach ich die Ansicht aus, dass die Sumachgerbsäure verschieden von der Galläpfelgerbsäure sei. Nach Verarbeitung von sicilianischem Sumach bester Qualität, welchen ich der freundlichen Vermittlung des Herrn E. Landauer dahier verdanke, muss ich jedoch heute als Ergebniss meiner Untersuchungen die interessante Thatsache constatiren, dass die Gerbsäure des sicilianischen Sumachs identisch ist mit der Galläpfelgerbsäure. Ich wende mich nach dieser kurzen Andeutung sogleich zu der Beschreibung der Methode der Reindarstellung dieser Gerbsäure, um dann die analytischen Belege beizufügen.

3 Kilogramm sicilianischen Sumachs erster Qualität wurden mit heissem Weingeist von 90 % erschöpfend ausgezogen, die grüngelbe Lösung durch Flanell geschlagen und von dem klaren Filtrate der Weingeist völlig abdestillirt. Der nach Entfernung des Weingeistes bleibende syrupartige Rückstand wurde in einer grösseren Menge Wassers von 50° C. verflüssigt, wobei sich fast Alles bis auf eine kleinere Menge eines grünbraunen harzartigen Bodensatzes auflöste. Nach 12 Stunden, in welcher Zeit sich die Flüssigkeit völlig geklärt hatte, konnte wieder durch Flanell filtrirt und der harzartige Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen werden. Das

grössere Filtrat wurde in mehrere Portionen getheilt und jede so lange mit Essigäther geschüttelt, als der letztere noch merklich gefärbt war. Alle Gerbsäure geht, wenn die wässrigen Lösungen nicht zu concentrirt sind, fast bei einmaligem Schütteln mit Leichtigkeit in den überschüssigen Essigäther über, welcher auf der erschöpften wässrigen Lösung schwimmt und nach der Klärung von dieser leicht abgezogen werden kann. Nur wenn das ätherische Lösungsmittel in unzureichender Menge vorhanden und bei überschüssiger Gerbsäure gesättigt ist, finden Ablagerungen am Boden der Schüttelgefässe statt. Ein Zusatz an Essigäther führt jedoch die syrupartigen Schichten wieder auf die Oberfläche. Gleiches Verhalten zeigt die Gallusgerbsäure. Der abgezogene gesammelte Essigäther wurde im Wasserbade abdestillirt, wonach ein hellgelber syrupartiger Rückstand blieb, der in wenig Wasser aufgenommen wurde, um die letzten stets fester anhängenden Antheile des Essigäthers durch Destillation abzutreiben. Darauf wurde die erkaltete Lösung mit 2—$2^1/_2$ Liter Wasser verflüssigt und in diese klare Auflösung so lange festes reines Kochsalz eingetragen, bis ein kleiner Theil desselben auch nach längerem Stehen und Schütteln ungelöst blieb. Alle Gerbsäure schied sich dabei in anfangs weissen, dann mehr gelblichen zusammenballenden Klümpchen aus. Der Kolben, in welchem die Fällung geschah, wurde gut verschlossen 48 Stunden an einen dunklen Ort zur Klärung gestellt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die schwachgelbe kochsalzhaltige Flüssigkeit von dem Niederschlage abgegossen, letzterer wieder in warmem Wasser gelöst und die Operation der Ausfällung mit Kochsalz nochmals vollzogen. Diese Ausscheidung mit Kochsalz sollte, wie bei der Galläpfelgerbsäure, vorzugsweise eine Trennung der Gerbsäure von der Gallussäure bezwecken, welche, wenn letztere in kleinen Antheilen vorhanden, in der überschüssigen Kochsalzlösung neben wenig Gerbsäure gelöst bleibt und sich zur Nachweisung beim Schütteln mit Essigäther neben Gerbsäure aus der Salzlösung entfernen lässt. Merkwürdiger Weise konnte in genannter Sorte Sumach so wenig freie Gallussäure mittelst Ausziehens mit Essigäther gewonnen werden, dass deren Anwesenheit hier fraglich blieb. — Die zweimal gefällte und mit gesättigter Kochsalzlösung abgewaschene Gerbsäure wurde in warmem Wasser aufgelöst und dieser Auflösung nach dem Erkalten wieder durch Schütteln mit Essigäther die Gerbsäure entzogen. Der Essigäther wurde darauf wieder abdestillirt und der Rückstand in wenig Wasser verflüssigt. Diese neue wässrige Auflösung der Gerbsäure wurde nun nochmals mit Aether geschüttelt, welche Behandlung hier bei

weingeistigen Auszügen des Sumachs unvermeidlich ist, um die Gerbsäure von einem kleinen Antheile Quercitrin's zu befreien, welches der Gerbsäure in Fällung und Lösung folgt. Bei Zusatz von Aether zur concentrirten wässrigen Auflösung bilden sich, ganz wie bei gleicher Lösung der Gallusgerbsäure, drei Schichten, eine ätherische, etwas Gerbsäure und Quercitrin enthaltend, eine mittlere wässerige mit wenig Gehalt an Gerbsäure und dann eine dritte untere syrupartige, aus dem grössten Antheile reiner Gerbsäure bestehend, mit anhaftendem Wasser und Aether. Diese letztere Schichte wurde nach nochmaligem Schütteln mit Aether für sich abgezogen, darauf mit wenig Wasser noch vermischt und der anhängende Aether im Wasserbade abdestillirt und darauf der so behandelte Rückstand auf flache Glasschalen ausgegossen und bei Lichtabschluss neben Schwefelsäure zum Austrocknen gestellt. Nach längerer Zeit war die Masse fest, zu leicht abspringenden Stücken ausgetrocknet und der auf gleiche Art dargestellten Gallusgerbsäure im Aeussern zum verwechseln ähnlich. Ein kleiner Antheil dieser immerhin reichen Ausbeute wurde fein gerieben, nochmals einige Zeit neben Schwefelsäure gesetzt und dann zu nachstehenden Analysen verwendet:

Proben bei 120^0 C. getrocknet.

	I.	II.	III.	IV.	V.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Gen. Subst. =	0,537	0,391	0,3416	0,3632	0,422.
Gefund. $C\Theta_2$ =	1,022	0,750	0,654	0,700	0,818.
C =	0,2787	0,2045	0,1784	0,191	0,2209.
% =	51,900	52,302	52,225	52,615	52,346.
Gefund. $H_2\Theta$ =	0,179	0,120	0,1094	0,1156	0,132.
H_2 =	0,0199	0,0136	0,01216	0,01285	0,0147.
% =	3,706	3,480	3,560	3,538	3,484.

bei 140^0 C. getrocknet.

	I.		II.		III.	
Genommen Subst. =	0,342	Grm.	0,401	Grm.	0,3164	Grm.
Gefunden $C\Theta_2$ =	0,660	«	0,770	«	0,608	«
C =	0,180	«	0,210	«	0,1658	«
% =	52,631		52,368		52,402.	
Gefunden $H_2\Theta$ =	0,105	Grm.	0,1226	Grm.	0,098	Grm.
H_2 =	0,01167	«	0,01363	«	0,0109	«
% =	3,412		3,399		3,445.	

Wennschon vorstehende Analysen in naher Beziehung zu den Werthen

der procentischen Zusammensetzung der Gallusgerbsäure stehen, so war es doch nicht möglich aus ihnen allein die Identität beider zu folgern, sondern es schien gewiss geboten, noch weiter festzustellen:

1. Ob die Sumachgerbsäure in zugeschmolzenen Röhren mit verdünnter Schwefelsäure im Kochsalzbade erhitzt Gallussäure liefert.

2. Ob die Bildung von Gallussäure aus Sumachgerbsäure in wässriger Lösung bei Abwesenheit von Säuren wie oben im Kochsalzbade erfolgt.

Für den Versuch 1 wurden mehrere Gramme reiner Sumachgerbsäure in 3 Röhren vertheilt und darauf in Wasser gelöst, welches einen Gehalt von 2 % Schwefelsäure hatte, dieselben darauf zugeschmolzen und mehrere Tage im gesättigten Kochsalzbade erhitzt. Der Inhalt der 3 Röhren färbte sich nach kurzem Erhitzen dunkler und schied nach längerer Dauer beim Erkalten einen lederfarbigen Niederschlag aus. Letzterer wurde nach dem Oeffnen der Röhren auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, dann in kochendem gelöst, filtrirt, wobei in geringer Menge ein brauner Körper zurückblieb und dann das Filtrat mit frisch ausgeglühter Thierkohle in der Siedhitze bis zur Entfärbung behandelt. Das so gewonnene farblose Filtrat setzte nach mehreren Stunden in reicher Menge weisse krystallinische Kugeln ab, welche sich unter dem Mikroskope als aus einer Zusammenhäufung zugespitzter feiner Nadeln bestehend erwiesen, während sich auch unter den zuletzt gebildeten Krystallen sechsseitige Säulen erkennen liessen. Nach zweimaliger Krystallisation zeigten die bei 120° C. getrockneten Krystalle nachstehende Zusammensetzung:

		I.		II.		berechnet für
Genommen Subst.	=	0,2460	Grm.	0,195	Grm.	Gallussäure
Gefunden CO_2	=	0,443	«	0,353	«	
C	=	0,1209	«	0,0963	«	
%	=	49,146		49,385.		49,41.
Gefunden H_2O	=	0,078	Grm.	0,064	Grm.	
H_2	=	0,0087	«	0,0071	«	
%	=	3,537		3,641.		3,53.

Die Bildung von Gallussäure aus Sumachgerbsäure wäre damit durch vorstehende Analyse bestätigt.

Der Versuch 2 wurde mit 2 zugeschmolzenen Röhren ausgeführt, in denen einige Gramme Sumachgerbsäure nur in Wasser verflüssigt waren. Der wässrige lichtgelbe Inhalt derselben färbte sich bei fortge-

setztem Erhitzen mehr und mehr gelbbraun, ganz wie unter gleichen Umständen die Gallusgerbsäure. Nach 12 Tagen wurde das Erhitzen unterbrochen; der Inhalt blieb beim Erkalten einige Tage klar, dann begann jedoch die Krystallisation und es setzten sich reiche Mengen Krystalle von gefärbter Gallussäure ab. — Erhitzt man eine Lösung von Sumachgerbsäure in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, so entsteht mit der Dauer des Kochens eine schwache Ausscheidung theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit theils am Boden der Schale. Der bräunlich gefärbte Niederschlag ist in kochendem Wasser wie Weingeist unlöslich, wird jedoch von schwacher Kali- oder Natronlauge mit gelbbrauner Farbe gelöst und durch Säuren wieder in gelblichen Flocken gefällt. Nach allen Prüfungen zeigte fraglicher Körper völlige Uebereinstimmung mit der Ellagsäure und es dürfte die Bildung dieser Säure aus Sumachgerbsäure als ein fernerer Beweis der herrschenden nahen Beziehung jener mit der Gallusgerbsäure angesehen werden.

In dem Verhalten zu Reagentien, wie Brechweinstein, essigs. Eisen, Kupfer, Cadmium etc. gleicht die Sumachgerbsäure völlig der Gallusgerbsäure. Mit essigs. Blei entsteht ein weisser oder eigelber Niederschlag, je nachdem die Gerbsäure oder das Fällungsmittel im Ueberschusse bleibt. Der eigelbe Niederschlag wurde in etwas grösserer Menge in der Art dargestellt, wie Liebig das gallusgerbsaure Blei bereitet, nämlich durch Eingiessen von Lösungen von Gallusgerbsäure in eine heisse überschüssige Lösung von essigs. Blei. Das so dargestellte Präcipitat von sumachgerbsaurem Blei wurde auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser abgewaschen. Da genannter Niederschlag eine schleimige Beschaffenheit hat, so wascht er sich schwer aus, ausserdem bemerkt man an ihm während dieser Operation eine Farbenveränderung, indem die oberen Schichten des Bleisalzes graugelb erscheinen, während die unteren noch deutlich eigelb sind. Dieser Farbenwechsel scheint mehr durch das nachfliessende überschüssige Wasser, als durch Einwirkung der Luft zu erfolgen. Wegen dieser Vermuthung wurde das Auswaschen mit Wasser unterbrochen, das anhaftende durch Weingeist aus dem Niederschlage verdrängt und darauf die ganze Menge desselben mit Weingeist von 90% ausgekocht und gut ausgewaschen. Bei mässiger Wärme getrocknet stellte dasselbe ein mehr graugelbes Pulver dar, welches an der Luft weiter keine bemerkbare Veränderung zeigte. Die Analyse führte auf nachstehende Zusammensetzung:

Bei 120° C. getrocknet.

		I.		II.	
Genommen Subst.	=	0,3186	Grm.	0,5444	Grm.
Gefunden $€Θ_2$	=	0,240	«	0,409	«
€	=	0,0655	«	0,1116	«
%	=	20,56		20,490.	
Gefunden $H_2Θ$	=	0,028	Grm.	0,045	Grm.
H_2	=	0,0032	«	0,005	«
%	=	1,005		0,918.	

Gehalt an Bleioxyd:

Genommen Subst.	=	1,159	Grm.
Gefunden ₱bΘ	=	0,734	«
%	=	63,330.	

Diese vorstehende Zusammensetzung stimmt befriedigend überein mit derjenigen, welche Liebig (Ann. Chem. Pharmac. 26, 128) unter ähnlichen Verhältnissen der Bereitung für das gallusgerbsaure Blei gefunden, nämlich:

		I.	II.	III.
€	=	20,2 %		
H	=	1,1 «		
₱bΘ	=	63,8 «	63,7 %	63,0 %

und würden diese Resultate vielleicht auf die nahen Beziehungen, die zwischen Gallus- und Sumachgerbsäure bestehen, ebenfalls hinweisen. Nach Strecker wäre dieses Salz auszudrücken durch die ältere Formel = $C_{54}H_{19}Pb_3O_{34}$, 6 PbO, für welche man auch die = $C_{54}H_{15}O_{30}$ 9 PbO hätte setzen können. Der Ausdruck dieses Bleisalzes zeigt jedoch keine Beziehung zu der Formel der Gallusgerbsäure = $€_{14}H_{10}Θ_9$ und da an der Farbenveränderung des Bleisalzes beim Auswaschen mit Wasser sich vermuthen lässt, dass eine theilweise Veränderung des Niederschlages durch forsgesetztes Auswaschen mit Wasser erfolgt, so war zu untersuchen, ob ein Bleisalz von anderer jedoch constanter Zusammensetzung für Gallus- wie Sumachgerbsäure sich bei Ausschluss von Wasser in der Art gewinnen liesse, dass die Fällung in weingeistiger Lösung erfolgt. Zu diesem Zwecke wurde eine in einer Kochflasche befindliche Lösung von essigs. Blei in Weingeist von 90 % im Wasserbade bis nahe zum Sieden erhitzt und darauf eine weingeistige Lösung von Gallus- und Sumachgerbsäure eingegossen mit der Berücksichtigung, dass die Bleilösung im Ueberschusse blieb. Der Kolben mit Inhalt blieb so lange auf dem heissen Wasser-

bade stehen, bis vollständige Klärung eingetreten und das gelbe Bleisalz sich als schweres Pulver auf dem Boden abgelagert hatte. Die über dem Niederschlag stehende klare Lösung wurde abgegossen, und der Rückstand wiederholt mit Weingeist ausgekocht, auf einem Filter gesammelt und auf diesem gut mit Weingeist von gleicher Stärke ausgewaschen. Das so bereitete Präcipitat hatte eine reine eigelbe Farbe und behielt dieselbe auch nach Beendigung der Operationen. Die analytischen Resultate der bei 120° C. getrockneten Bleisalze sind nachstehende:

	Gallusgerbs. Blei				Sumachgerbs. Blei
Gen. Subst. =	0,692 Grm.	0,6814 Grm.	0,713 Grm.	0,733 Grm.	0,501 Grm.
Gef. CO_2 =	0,438 «	0,433 «	0,447 «	0,456 «	0,3130 «
C =	0,1195 «	0,11809 «	0,122 «	0,1244 «	0,0854 «
% =	17,279	17,330	17,111	16,971	17,045
	I.	II.	III.	IV.	I.
Gefund. H_2O =	0,063 Grm.	0,0616 Grm.	0,0584 Grm.	0,062 Grm.	0,040 Grm.
H_2 =	0,007 «	0,00685 «	0,0065 «	0,0069 «	0,0045 «
% =	1,011	1,005	0,9116	0,941	0,900.

Gehalt an Bleioxyd.

	I.	II.	III.	I.
Genommen Subst. =	0,867 Grm.	1,332 Grm.	1,437 Grm.	0,8488 Grm.
Gefunden PbO =	0,5856 «	0,903 «	0,970 «	0,5760 «
% =	67,544	67,793	67,502	67,860.

Diese Zusammensetzung stimmt für keine empirische Formel besser als für die beistehende = $C_{14}H_{10}O_9\,3PbO$ wie nachstehende Zusammenstellung ergibt.

		In 100 Theilen.	Gefunden im Mittel.
C_{14} =	168,0	— 16,953	— 17,173.
H_{10} =	10,0	— 1,009	— 0,967.
O_9 =	144,0	— 14,530	—
$3PbO$ =	669,0	— 67,508	— 67,613.
	991,0	100,000.	

Nach den hier gegebenen analytischen Belegen scheint die Identität der Gallusgerbsäure mit der Gerbsäure des sicilianischen Sumachs kaum mehr in Zweifel zu stehen. Es ergibt sich aus dieser Thatsache die weitere Consequenz: dass man sich zur Darstellung des Tannins mit günstigem Erfolge wird des sicilianischen Sumachs bedienen können. Da der Gehalt dieses Materials an Gerbsäure kein unerheblicher ist, jeden-

falls dem der Galläpfel gleichkommt, wenn nicht sogar noch letztere daran übertrifft. Zur quantitativen Feststellung des Gerbstoffgehaltes des sicilianischen Sumachs, welch' letzterer in der Gerberei bekanntlich eine starke Verwendung findet, kann nach vorliegenden Erfahrungen allerdings das Tannin resp. die Galläpfelgerbsäure zur Titerstellung verwendet werden. Zur Gewinnung des Sumach-Tannins dürfte die Methode wohl ausreichend sein, dass man den Sumach mit Wasser erschöpft, die Lösungen zur Klärung durch Flanell schlägt und dann aus ihnen durch Schütteln mit Essigäther den Gerbstoff auszieht, welcher dann aus dieser Auflösung nach Abzug des Essigäthers nach Art wie bei dem Tannin fest zu gewinnen wäre. Da der Essigäther aus dem abgezogenen ätherischen Theile, so wie aus der erschöpften rückständigen wässrigen Lösung durch Destillation fast ohne erheblichen Verlust wieder zu gewinnen ist, so kommt der höhere Preis des Extractions-Mittels dabei wenig in Anschlag und wäre dieses immer dem flüchtigen leichter entzündlichen Aether resp. Aether-Weingeist für diesen Zweck vorzuziehen, da es angenehmer bei der Verwendung und weniger gefährlich beim Aufbewahren ist.

Entschieden ist mit vorstehender Mittheilung die Frage allerdings noch nicht, ob in den anderen Sumacharten derselbe Gerbstoff auftritt wie in dem sicilianischen Sumach und sind hiezu noch fernere Forschungen erforderlich, allein es ist doch immer ein Schritt vorwärts, wenn wir die Sicherheit gewonnen haben über die Natur der Gerbsäure einer Art, welche wenigstens gewiss in der Technik den grössten Verbrauch findet. Beiläufig sei bemerkt, dass die Gerbsäure des tyroler Sumachs grosse Aehnlichkeit hat mit der des sicilianischen Sumachs, nur sind die Versuche der Ueberführung jener in Gallussäure fehlgeschlagen, und ungeachtet ich mehrere tausend Gramme genannter Sorte verarbeitete, war dennoch die Ausbeute an Gerbsäure eine geringe. — Man hat bei diesen Arbeiten einestheils Schwierigkeiten zu bewältigen, um reines Material für eine eingehende wissenschaftliche Prüfung in erheblicher Menge zu gewinnen, da man bei den meisten Gerbmaterialien auf die Extraction grösserer Mengen angewiesen ist und nicht, wie bei dem Tannin, das Roh-Material sich auf dem Wege des Handels verschaffen kann, anderntheils fehlen oft die sicheren Bezugsquellen für ein unverfälschtes Roh-Material. Von der Gerbsäure des tyroler Sumachs, nach mitgetheilter Art gewonnen, wurden bei der Analyse nachstehende Resultate erhalten.

Bei 120° C. getrocknet.

		I.	II.	III.
Genommen Subst.	=	0,3496 Grm.	0,3400 Grm.	0,333 Grm.
Gefunden CO_2	=	0,6666 «	0,6474 «	0,636 «
C	=	0,1818 «	0,1766 «	0,1735 «
%	=	52,002	51,941	52,102.
Gefunden H_2O	=	0,1200 Grm.	0,1184 Grm.	0,113 Grm.
H_2	=	0,01333 «	0,01316 «	0,01265 «
%	=	3,813	3,870	3,754.

Bei 140° C. getrocknet.

		I.	II.	III.
Genommen Subst.	=	0,3054 Grm.	0,5214 Grm.	0,381 Grm.
Gefunden CO_2	=	0,586 «	1,006 «	0,728 «
C	=	0,1598 «	0,2743 «	0,1985 «
%	=	52,325	52,608	52,099.
Gefunden H_2O	=	0,108 Grm.	0,178 Grm.	0,126 Grm.
H_2	=	0,0112 «	0,0198 «	0,014 «
%	=	3,667	3,797	3,672.

Diese Zusammensetzung schliesst sich besser der Formel $C_{16} H_{14} O_{10}$ als der Formel $C_{14} H_{10} O_9$ an, denn erstere verlangt $C = 52{,}459$ $H = 3{,}825$ und glaubte ich anfangs an jener für den Sumach mehr festhalten zu müssen, da, wie schon erwähnt, die Reaction der Gallussäurebildung beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei dieser Gerbsäure sich nicht einstellte, die Lösung vielmehr eine rothbraune einem Eichenrinde-Auszug ähnliche Farbe annahm und wesentlich verschieden von den unter gleichen Verhältnissen behandelten Proben der Gallusgerbsäure war. Leider reichte das eine Material nicht hin, um die Versuche vielleicht mit besserem Erfolge fortzusetzen und würde ich vor erneuter Prüfung diese vorstehenden Resultate hier gar nicht mitgetheilt haben, hätte ich nicht in meiner Mittheilung über Tannin oder Galläpfelgerbsäure (diese Zeitschr. a. a. O.) das Vorkommen der Galläpfelgerbsäure im Sumach in Zweifel gestellt. Dieses hier zur Rechtfertigung jenes Ausspruches, der wenigstens auf Basis der Versuche ruhte.

Frankfurt a./M., Februar 1873.

Zur Kalibestimmung.

Von

Dr. F. Mohr.

Das Kaliumplatinchlorid kann als solches nur mit dem Filtrum gewogen werden, wobei eine gleiche Austrocknung vorausgesetzt wird. Solche Wägungen auf gewogenem Filtrum haben immer etwas Missliches, weshalb wir in allen Fällen, wo es zulässig ist, das Filtrum lieber verbrennen. Je kleiner die Menge des Platindoppelsalzes ist, desto grössere Fehler kann man leicht begehen. Ich suchte daher die Menge des Kalis durch Titrirung eines in dem Salze enthaltenen Stoffes zu ermöglichen. Als ein solches konnte nur das Chlor genommen werden. Das Chlorplatinkalium wird von der Hitze nur theilweise zersetzt, indem ein Theil des Chlorplatins leicht unzersetzt übrig bleibt.

Dagegen wird das Salz leicht zersetzt, wenn man es mit der doppelten Menge oxalsauren Natrons im Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Auslaugen lässt sich das Chlor leicht durch $^1/_{10}$ Silberlösung bestimmen.

Zur Prüfung des Verhaltens wurde 0,5 Grm. reines Chlorplatinkalium mit 1 Grm. oxalsaurem Natron innig zerrieben, in einen Platintiegel gebracht und der Achatmörser mit oxalsaurem Natron rein gespült. Die Zerzetzung geht bei dunkler Rothglühhitze leicht vor sich und die Masse schmilzt leicht, weil ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium entsteht. Der Rest im Tiegel wird mit reinem destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat auf rothes Lackmuspapier nicht mehr reagirt. Das Filtrat wird mit Essigsäure annähernd neutralisirt, neutrales chromsaures Kali zugesetzt, und dann mit $^1/_{10}$ Silberlösung austitrirt. In 2 Operationen wurden

1) 61 CC.
2) 61,2 « $^1/_{10}$ Silberlösung verbraucht.

Da das Platinsalz 3 Atome Chlor enthält, so ist jedes Atom der Silberlösung $= ^1/_3$ von $^1/_{10000}$ Atom Kali $= \frac{0,002711}{3} =$ 0,00157 Grm. Kali.

Die erste Analyse ergibt	0,09577 Grm. Kali
Die zweite « «	0,096084 « «
Berechnet	0,09635 « «

Das Filtrum mit dem Platin eingeäschert gab

1)	0,2035	Grm. Platin
2)	0,2010	« «
3)	0,2030	« «
berechnet	0,2024	« «

Sind die Mengen des Chlorplatinkaliums sehr klein, so befeuchtet man dasselbe und das Filtrum mit einer concentrirten Lösung von neutralem oxalsaurem Kali, lässt austrocknen und äschert dann im bedeckten Tiegel ein.

Messung freien Sauerstoffs.

Von

Dr. F. Mohr.

Wenn man wässrige schweflige Säure auf metallisches Zink, Eisen oder Natriumamalgam wirken lässt, so entsteht daraus ohne Entwicklung von Wasserstoff eine neue Säure von sehr starker reducirender Kraft. Diese Säure ist zuerst von P. Schützenberger*) beobachtet und als hydroschweflige Säure aufgestellt worden. Da sich kein Wasserstoff entwickelt, so ist anzunehmen, dass er mit der schwefligen Säure in Verbindung tritt, und als Ganzes, HSO_2, darin verbleibt. Diese Säure zersetzt schwefelsaure Indigolösung augenblicklich, indem die Farbe verschwindet. Es findet hierbei aber nur Reduction des Indigopigmentes statt, aber keine Zerstörung, wie bei Eisenchlorid und unterschwefligsaurem Natron. Setzt man lufthaltiges Wasser hinzu, so tritt die Farbe des Indigos sogleich wieder auf; ebenso wenn man die entfärbte Flüssigkeit schüttelt, oder nur aus einem Gefässe in ein anderes ausgiesst. Es ist zu bemerken, dass weder schweflige Säure, noch Schwefelwasserstoff, noch ihre Vereinigung oder Pentathionsäure, noch unterschweflige Säure diese Wirkung auf Indigo ausüben. Färbt man lufthaltiges Wasser mit Indigolösung, so kann man den Augenblick der vollständigen Bindung des absorbirten Sauerstoffs sehr scharf aus dem Verschwinden der letzten Spur der blauen Farbe erkennen, und dadurch den freien Sauerstoff messen. Die hydroschweflige Säure bereitet man am leichtesten, wenn

*) Jahresbericht von Liebig & Kopp. 1869, S. 204.

man schwefligsaures Natron in Wasser löst, Zinkstücke oder Schnitzel hineinlegt, Essigsäure hinzusetzt und verschlossen 1 Stunde stehen lässt. Die Flüssigkeit riecht nicht nach schwefliger Säure. Es kommt nun darauf an ein Maass für die Wirkung der Reductionsflüssigkeit zu finden. Zu diesem Zwecke finde ich eine Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxydammoniakalaun, die mit Rhodankalium gefärbt ist, am besten geeignet. Man hat dieser Flüssigkeit eine bestimmte Stärke zu geben, die mit dem disponiblen Sauerstoffgehalt in einer bekannten Beziehung steht. Wir wollen eine Flüssigkeit bereiten, von der etwa 10 CC. einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechen. Dann findet man die folgende Berechnung.

Der Eisenoxyd-Ammoniakalaun mit dem Atomgewicht 482 enthält 1 At. Eisenoxyd (Fe_2O_3), welches 1 At. Sauerstoff (8) abgeben kann, um in Oxydul überzugehen. Das Liter Sauerstoff bei 0^0 C. und 760^{mm} Barometerstand wiegt 1,43 Grm., also 1 CC. Sauerstoff wiegt 0,00143 Grm. Diesem disponiblen Sauerstoff entspricht (nach dem Ansatz $8 : 482 = 0{,}00143 : x$) 0,08615 Grm. Eisenalaun, und einem Liter würde die tausendfache Menge, oder 86,15 Grm. entsprechen. Da wir aber nur auf 10 CC. dieser Flüssigkeit 1 CC. Sauerstoff haben wollen, so würde die wirkliche Menge von 8,615 Grm. genügen, um in 10 CC. dieser Flüssigkeit 1 CC. disponiblen Sauerstoff zu haben.

Um nun den Titer zu nehmen fülle man die Reductionsflüssigkeit in eine Bürette, übergiesse die Flüssigkeit mit einer Schicht Benzol von $5 - 10^{mm}$ Höhe und lese nur die Trennungsschicht ab. Ich bemerke hier gelegentlich, dass sich die Trennungsfläche fast horizontal stellt, sich sehr scharf ablesen lässt und gleichsam den Dienst eines Erdmann'schen Schwimmers thut. Aber auch zu dem Zwecke die Luft abzuhalten lässt sich eine solche Benzolschicht in der Bürette empfehlen, wie bei Normalkaliflüssigkeit, unterschwefligsaurem Natron, schwefliger Säure oder ähnlichen Flüssigkeiten, welche Sauerstoff oder Kohlensäure aus der Luft aufnehmen.

Man bringt nun 10 CC. der Eisenalaunflüssigkeit, mit einigen Tropfen Rhodankaliumlösung gefärbt, in ein cylindrisches Glas und lasse aus der Bürette die Reductionsflüssigkeit zufliessen, bis die letzte Spur von gelblicher Farbe eben verschwindet. Die verbrauchten Cubikcentimeter sind das Maass für 1 CC. Sauerstoff.

Eine andre zu demselben Zwecke dienende, aber weit weniger bequeme Flüssigkeit ist eine ammoniakalische Kupferlösung, welche unter

Benzolschichte ganz entfärbt wird.. Zur Bereitung einer Lösung von gleichem Wirkungswerthe dient folgende Berechnung als Grundlage: Der Kupfervitriol (1 At. = 124,68) enthält 1 At. CuO, und kann $^1/_2$ At. Sauerstoff (= 4) abgeben um in Kupferoxydul überzugehen. Sollen nun 10 CC. so stark sein, um 1 CC. = 0,00143 Grm. Sauerstoff abgeben zu können, so haben wir (nach dem Ansatz 4 : 124,68 = 0,00143 : x) 0,044 Grm. Kupfervitriol nöthig, um 1 CC. Sauerstoff abzugeben. Wollen wir diese nun in 10 CC. Flüssigkeit, die 100 mal im Liter enthalten sind, so müssen wir 100 $\times$ 0,044 = 4,4 Grm. Kupfervitriol auf das Liter nehmen, diese Lösung mit Ammoniak stark übersättigen und dann bis an die Marke anfüllen. Beide Flüssigkeiten geben sehr nahe dieselben Zahlen, allein die Kupferflüssigkeit bleibt immer so sauerstoffbegierig, dass sie sich beim Umschwenken nach dem Entfärben wieder bläuet, und man regelmässig etwas mehr gebraucht, als von der Eisenflüssigkeit, in welcher das Eisenoxydul nicht so kräftig den Sauerstoff anzieht. Man kann deshalb mit der Eisenflüssigkeit ganz ruhig verfahren, während bei der Kupferlösung eine gewisse Eile nothwendig ist, wenn man nicht zuviel anwenden soll. Hier ist die bedeckende Benzolschicht auch unentbehrlich, während sie bei der Eisenflüssigkeit überflüssig ist. Das Messungsverfahren ist demnach folgendes: Eine gemessene Menge Wasser (Brunnen-, Quell-, Fluss-, Mineralwasser etc.) etwa $^1/_4$ Liter wird mit wenigen Tropfen Indigolösung schwach blau gefärbt und unter der Bürette durch die Reductionsflüssigkeit entfärbt, wobei man auch das Wasser mit einer Benzolschicht zu bedecken hat. Beim Umschwenken sorge man dafür, dass die Benzolschicht nicht zerrissen werde und Luft zutrete. — Aus beiden Thatsachen berechnet man den Gehalt des Wassers an disponiblem Sauerstoff.

10 CC. Eisenflüssigkeit entsprachen in 3 Versuchen

1) 4,9 CC. der Reductionsflüssigkeit
2) 5,0 « « «
3) 4,9 « « «

in der Mehrzahl 4,9 CC.

$^1/_4$ Liter Brunnenwasser mit Indigo gefärbt brauchte in 4 Versuchen

1) 3,5 CC. der Reductionsflüssigkeit
2) 3,7 « « «
3) 3,5 « « «
4) 3,9 « « «

Mittel 3,65 CC.

oder für 1 Liter 14,6 CC.

$\frac{14,6}{4,9}$ gibt 2,98 CC. Sauerstoff auf 1 Liter.

Es liegt aber im Verfahren noch eine gewisse petitio principii, nämlich die Annahme, dass die Reductionsflüssigkeit in gleicher Art auf den Sauerstoff des Eisenoxydes und den freien Sauerstoff wirke.

Das ist streng genommen unbewiesen und lässt sich auch nicht direct beweisen. Bei der Reduction des Eisenoxydes entwickelt sich reine schweflige Säure, sobald der damit verbundene Wasserstoff verbraucht wird. Diese schweflige Säure übt nun auch eine Wirkung auf Eisenoxyd und Kupferoxyd aus, allerdings nicht so scharf, wie die hydroschweflige Säure. Aus diesem Grunde war es von Interesse die Methode mit einer andern von mir früher angegebenen zu vergleichen, wobei Eisenoxydul in alkalischer Flüssigkeit der reducirende Körper ist. Dieselbe ist in meinem Lehrbuch der Titrirmethode beschrieben.

300 CC. desselben Brunnenwassers wurden mit 0,5 Grm. Eisendoppelsalz versetzt, dann nach der Lösung mit Ammoniak zersetzt und die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Darnach wurde durch überschüssige Schwefelsäure das grüne Eisenoxyduloxyd gelöst und mit $^1/_{10}$ Chamäleon gemessen. Es wurden 11,21 CC. davon verbraucht.

0,5 Grm. Eisendoppelsalz für sich allein mit Schwefelsäure versetzt erforderte 13,6 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon, es war also das Aequivalent von 2,4 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon an freiem Sauerstoff vorhanden. Da 1 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon $=$ 0,0008 Grm. Sauerstoff ist, so betragen obige 2,4 CC. 0,00192 Grm. Sauerstoff in 300 CC. oder 0,0064 Grm. im Liter. Da nun ferner 1 CC. Sauerstoff 0,00143 Grm. wiegt, so ergibt sich aus $\frac{0,00640}{0,00143}$ freier Sauerstoff im Liter $=$ 4,47 CC.

Eine zweite Messung ergab 4,9 CC. Sauerstoff, also beide ansehnlich mehr als die Messung mit der hydroschwefligen Säure.

Vergleichen wir nun beide Methoden in Betreff der Richtigkeit und Handlichkeit, so erscheint die Messung mit hydroschwefliger Säure nicht frei von dem Vorwurf einer unbewiesenen Annahme. Man muss ferner die sehr leicht oxydirbare Flüssigkeit jedesmal frisch bereiten, was etwa eine Stunde in Anspruch nimmt. Die Oxydirbarkeit der hydroschwefligen Säure ist so gross, dass selbst die Höhe, durch welche der Tropfen fällt, und die Grösse der Oberfläche einen merkbaren Einfluss ausübt.

Bei der Eisenmethode hat man nur eine sehr haltbare Flüssigkeit,

$^1/_{10}$ Chamäleon, die immer zur Hand ist und eine sehr scharfe Endreaction. Es scheint demnach nicht, dass die neue Methode, welche zur vergleichsweisen Bestimmung des freien Sauerstoffs in verschiedenen Flüssigkeiten recht geeignet ist, die ältere entbehrlich machen werde.

Ueber die Analyse des Bleiglanzes.

Von

Dr. F. Mohr.

Das Verfahren von Storer*) beruht darauf, dass Bleiglanz in Berührung mit Zink unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt und metallisches Blei ausgeschieden wird. Darnach könnte es scheinen als sei die Berührung des Zinkes mit dem Bleiglanz nothwendig und als wäre die Schwefelwasserstoffentwicklung eine Folge der Gegenwart von Zink. Beides ist nicht der Fall.

Reiner feingeriebener Bleiglanz wird von gewöhnlicher Salzsäure vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Chlorblei zersetzt. Durch den Niederschlag von Chlorblei auf den Bleiglanz, und noch mehr dadurch, dass die Salzsäure mit Chlorblei gesättigt ist, wird jedoch die Wirkung bald gehemmt. Löst man das Chlorblei durch Kochen mit Wasser, so kann man durch einen neuen Zusatz von Salzsäure die Zersetzung weiter führen. 2 Grm. Bleiglanz werden durch 5maliges Auskochen mit Wasser und neuen Zusatz von Salzsäure vollständig gelöst und in Chlorblei verwandelt. Die Wirkung des Zinkes besteht also nur darin, dass es das Chlorblei zersetzt und die Sättigung der Salzsäure mit diesem Salze wieder aufhebt. Hängt man die Zinkstange so in die Flüssigkeit, dass sie mehrere Zolle über dem Bleiglanzpulver schwebt, so umgibt sich das Zink mit einem Schwamm von metallischem Blei, und fährt man mit Erhitzung am Boden fort, so verschwindet aller Bleiglanz und hängt als schwammartiges Blei an der Zinkstange.

Gewöhnlich wird das Blei unter denjenigen Metallen aufgeführt, deren durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelverbindung in sauren Flüssigkeiten unlöslich ist. Dies ist jedoch nicht richtig. Frisch ge-

---

*) Diese Zeitschr. **9**, 514; **10**, 491 und **11**, 460.

fälltes und ausgewaschenes Schwefelblei wird von Salzsäure augenblicklich unter Entwicklung von SH in Chlorblei umgewandelt, auch in der Kälte. Es ist auch bekannt, dass Blei in sehr sauren Flüssigkeiten, in der Schwefelsäure, Salzsäure, durch SH nicht angezeigt wird. Es tritt uns nun die Frage nahe, welchen Gebrauch man von dieser Thatsache zur quantitativen Bestimmung des Bleies machen könne.

Der Bleiglanz kann selbst in gemischten Erzen vollständig durch Salzsäure ausgezogen und aus der Lösung das Blei niedergeschlagen werden. Kupferkies gibt an kochende Salzsäure keine Spur Kupfer, sondern nur eine kleine Menge Eisen ab. Zink, Eisen und Mangan, wenn sie auch vorhanden sind, werden durch Zink in saurer Lösung nicht gefällt. Es ist aber möglich, das Schwefelblei allein zu lösen und zu fällen, und die Bedingung, dass der Bleiglanz kein anderes schweres Metall enthält, wie Storer verlangt, nicht nothwendig, etwa Antimon ausgenommen. Das Wägen des Bleies im metallischen Zustande geht wohl an, gibt aber keine übereinstimmenden Resultate. Wenn man den Bleischwamm erst auswäscht, dann zusammendrückt und in einer Glasröhre mit einem passenden gläsernen Stabe zusammen hämmert, so erhält man ein kleines Cylinderchen von Blei, welches sich fassen, trocknen und wägen lässt. Ein Zusammenschmelzen des Bleies kann wegen seiner grossen Oxydirbarkeit nicht statt finden. — Es wurde weiter versucht metallisches Quecksilber zum Zwecke der Bleibestimmung anzuwenden. 2 Grm. Bleiglanz wurden durch Zink reducirt, ausgewaschen und in einen Porcellantiegel gebracht, welcher 3,194 Grm. Quecksilber enthielt. Das Quecksilber stieg rasch in den Bleischwamm und das Auswaschen und Trocknen ging leicht vor sich. Das Amalgam war teigig, knetbar und wog 4,878 Grm.; abzüglich des Quecksilbers bleiben 1,684 Grm. Blei = 84,2 %. Es wurde nun mit mehr Quecksilber versucht und die dann angewandte Menge betrug 12,308 Grm. Das Amalgam wog 14,007 Grm., abzüglich des Quecksilbers bleiben 1,699 Grm. Blei = 84,9 % Blei. Beide Resultate sind etwas niedrig, wozu eigentlich kein Grund einzusehen ist. Die Methode ist nicht unbequem und geht sehr rasch. Das letzte Amalgam war nicht mehr knetbar, sondern teigig flüssig. Die Gewichtsbestimmung des metallischen Bleies hat bis jetzt niemals gute Resultate gegeben und es wurde deshalb davon abgesehen *). — Die genaueste Bestimmung des Bleies fand als schwefel-

*) Es bleibt immer wünschenswerth das Blei direct im metallischen Zustande zu bestimmen, ohne es wieder gelöst zu haben. In diesem Sinne wurden

saures Bleioxyd statt und die Operation wurde dadurch auch sehr vereinfacht. Mag der Bleiglanz mit fremden Metallen (ausser Antimon), in der Gangart vermischt sein, so ist die Ausscheidung des Bleies als schwefelsaures Salz in allen Fällen dieselbe und geschieht in folgender Weise.

Der feingeriebene Bleiglanz wird zu 2 Grm. abgewogen und in ein Porcellanstielpfännchen gebracht, mit gewöhnlicher reiner Salzsäure übergossen und mit einem convexen Glase bedeckt zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff erhitzt und zuletzt gekocht. Es scheidet sich eine grosse Menge Chlorblei aus. Wenn die Salzsäure mit Chlorblei gesättigt ist, fügt man erst das Zink in Form eines kleinen Kügelchens hinzu. Es beginnt sogleich eine starke Wasserstoffentwicklung und Blei schlägt sich auf das Zink nieder. Durch gelindes Erwärmen lösen sich immer neue Mengen Chlorblei und werden zersetzt, bis die Flüssigkeit ganz klar und farblos erscheint und kein Schwefelwasserstoff sich mehr entwickelt. Man giesst die Flüssigkeit ab und wascht das Blei mit reinem Wasser in der Schale vollständig aus. Wegen der Schwere des Bleies geht das Abgiessen sehr leicht und sicher. Auf das noch feuchte Blei giesst man nun verdünnte Salpetersäure und erhitzt bis das Blei gelöst ist, wobei sich salpetersaures Bleioxyd ausscheidet, wenn nicht genügend Wasser vorhanden ist. Man bringt das salpetersaure Blei durch Wasser und Kochen in Lösung, filtrirt, und wascht das Filtrum mit heissem Wasser nach. Im Filtrat wird das Blei durch destillirte Schwefelsäure in grossem Ueberschuss gefällt und eine Zeit lang erhitzt, wobei sich der Bleivitriol dicht und klar absetzt. Nach dem Erkalten filtrirt man, wascht mit verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit etwas Weingeist aus, trocknet und bestimmt das schwefelsaure Bleioxyd nach Einäscherung des Filtrums nach Gewicht. Das Filtrat vom schwefelsauren Bleioxyd gibt mit Ammoniak gesättigt

---

noch folgende Versuche ohne entsprechenden Erfolg angestellt, die hier erwähnt werden, um Bemühungen im selben Sinne zu ersparen, aber nicht um von neuen abzuhalten.

Das Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether gab immer zu hohe Resultate, weil das feine vertheilte Blei zu sehr der Oxydation unterworfen ist; Einschmelzen unter Paraffin gab keine zusammenhängende Masse; Einschmelzen in einem Gemenge von Chlorkalium, Chlornatrium, kohlensaurem Kali und Natron und Cyankalium gab eine schöne Kugel aber nur 81 % Blei. Die Flüssigkeit war frei von Blei; Einschmelzen im Wasserstoffstrom gab ziemlich gute Resultate, ist aber zu umständlich für Hüttenbetrieb; auch lässt sich das Blei zuweilen nicht von dem Tiegel trennen.

und mit Schwefelwasserstoff kaum eine Spur einer Bräunung. Das Fällen mit Schwefelsäure statt mit Glaubersalz hat den Vortheil, dass kein feuerbeständiger Körper vorhanden ist, das Auswaschen also sehr rasch geht. Man kann auch mit schwefelsaurem Ammoniak fällen. Das Filtrum wird erst von dem Niederschlag befreit und allein verbrannt, zuletzt die Hauptmasse des Niederschlages in den Tiegel gebracht und nicht ganz bis zum Glühen des Tiegels erhitzt. Man kann Platintiegel anwenden.

In allen Fällen, wo vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt wird, erhält man etwas zu niedrige Resultate. Nimmt man das Atom des Bleies zu 103,57, so berechnet sich der Bleigehalt des Bleiglanzes zu 86,62 %, und wenn man aus dem schwefelsauren Bleioxyd das Metall berechnet, so hat man nach demselben Atomgewicht den Factor 0,6833 anzuwenden. Wenn nicht filtrirt wird, kommen sehr genaue Resultate heraus. 2 Grm. sehr reiner Bleiglanz in einer Platinschale mit Salpetersäure aufgeschlossen und nach Zusatz von Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung aller freien Säuren erhitzt, gaben 2,540 Grm. schwefelsaures Bleioxyd; das gibt mit dem Factor 0,6833 1,7355 Grm. Blei = 86,77 %. Wenn man dagegen vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt und dieses auswascht, so erhält man nur 85 bis 85,5 % Blei. Man muss deshalb den Factor nach zahlreichen Versuchen zu 0,690 nehmen, um richtigere Resultate zu erhalten.

2 Grm. würfeliger Bleiglanz in Salzsäure gelöst, das Blei mit Zink gefällt, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, aber nicht zur Trockne verdampft, mit viel Schwefelsäure in etwa 250 CC. Wasser gefällt, gaben 2,482 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, also 0,068 Grm. weniger als ohne Fällung. Diese 2,482 Grm. SO_3PbO berechnen sich mit dem Factor 0,69 zu 1,71258 Grm. Blei = 85,629 %, was meines Erachtens nach 1 % zu wenig ist. Da aber bei den üblichen Schmelzverfahren der Hütten oft 4 bis 5 % zu wenig ausgebracht werden, so ist dies schon ein wesentlicher Fortschritt.

2 Grm. salpetersaures Bleioxyd in der Platinschale gelöst, mit Schwefelsäure gefällt und vorsichtig zur Trockne verdampft, gaben 1,830 Grm. schwefelsaures Bleioxyd; berechnet 1,8308 Grm.

2 Grm. salpetersaures Bleioxyd in Wasser gelöst, stark verdünnt und mit viel Schwefelsäure gefällt und ausgewaschen gaben in 2 Versuchen 1) 1,815 Grm. 2) 1,823 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, im Mittel also 1,819 Grm. Diese entsprechen mit dem Factor 0,69 1,25511 Grm. Blei; berechnet 1,251 Grm.

Bekanntlich ist schwefelsaures Bleioxyd in freier Salpetersäure etwas löslich. Die freie Salpetersäure kann man nun nicht vermeiden, denn eine Eindampfung zur Trockne würde das Verfahren unpraktisch machen, da dies eine der unangenehmsten analytischen Operationen ist. Die Wirkung der Salpetersäure wird aber ganz aufgehoben, wenn man stark verdünnt und viel Schwefelsäure zusetzt. Man hat dies ganz in seiner Gewalt. Man erhält dann nach vollständigem Erkalten Filtrate, welche mit Schwefelammonium kaum sichtbare Färbungen geben, wie sie Fresenius in seinen analytischen Belegen beschreibt. In jedem Falle hat man die Filtrate in dieser Art zu prüfen. Die Auflösung des Bleiglanzes in Salzsäure statt in Salpetersäure hat den Vortheil, dass sich keine Spur von schwefelsaurem Bleioxyd bildet, dass man also das salpetersaure Bleioxyd ganz in Lösung erhält und von dem nicht aufgelösten Antheil des Erzes durch Filtration trennen kann. Man kann auch bei der Auswaschung des schwefelsauren Bleioxydes verdünnte Schwefelsäure und zuletzt Weingeist anwenden (vgl. Fresenius, quant. Analyse, 5. Aufl. S. 261).

Die Beobachtung von Storer, die noch dem Zink eine ganz unrichtige Rolle zuschrieb, gibt Veranlassung zur Trennung des Bleies von den anderen Metallen, aber nicht zur Bestimmung desselben. Wir erhalten das Blei leicht in salpetersaurer Lösung und können darauf alle bekannte Bestimmungsarten des Bleies anwenden.

Die Fällungen mit chromsaurem Kali, phosphorsaurem Natron, kleesaurem Ammoniak stehen jedem zu Diensten. Sie können gewichtsanalytisch oder titrimetrisch benutzt werden. Im letzten Falle haben sie den Nachtheil, dass die Erscheinung am Ende der Fällung am schwächsten ist. Dagegen bietet die Fällung mit Kleesäure den Vortheil, eine titrimetrische Analyse mit Chamäleon zu gestatten. Zu diesem Zwecke wurden die Eigenschaften des kleesauren Bleioxydes noch einmal genauer untersucht. Dieses Salz mit Wasser erhitzt gab ein Filtrat, welches mit Schwefelwasserstoffwasser sich nicht im geringsten färbte. Es ist also in reinem Wasser so gut wie unlöslich. Kleesaures Bleioxyd in Salpetersäure gelöst kann durch Verdünnen und einen grossen Ueberschuss von Kleesäure ganz gefällt werden. Es findet hier ein ähnliches Verhältniss, wie bei der Fällung mit Schwefelsäure statt. In freier Kleesäure ist das kleesaure Bleioxyd ganz unlöslich. Die Filtrate geben mit Schwefelwasserstoffwasser und Ammoniak keine Färbung. Daraus ergeben sich die Bedingungen der Fällung. Man hat bei der Auflösung des

metallischen Bleies die Salpetersäure in möglichst kleiner Menge anzuwenden, oder sie wieder durch Eindampfen zu vertreiben, dann mit Wasser zu verdünnen und mit viel freier Kleesäure zu fällen.

2 Grm. salpetersaures Bleioxyd in etwa 200 CC. Wasser gelöst und heiss mit 3 Grm. Kleesäure gefällt, gaben, warm abgegossen mit Schwefelammonium eine ziemliche Fällung von Schwefelblei, nach vollständigem Erkalten aber kaum mehr eine Spur einer Färbung. Das Filtrat von kleesaurem Bleioxyd gab, mit Ammoniak versetzt, mit neutralem chromsaurem Kali und mit phosphorsaurem Natron leichte Trübungen und Fällungen, so dass beide Reagentien empfindlicher für Bleisalze sind als Schwefelwasserstoff.

Das ausgewaschene kleesaure Bleioxyd mit Schwefelsäure versetzt und mit $^1/_{10}$ Chamäleon titrirt (3,162 Grm. übermangansaures Kali auf 1 Liter) erforderte 120 CC. Diese mit 0,010357 multiplicirt geben 1,2428 Grm. Blei; berechnet 1,251 Grm.

1 Grm. Bleisalpeter in gleicher Weise behandelt, erforderte 59,9 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon = 0,62038 Grm. Blei; berechnet 0,6255 Grm.

Man sieht also, dass auch diese Bestimmung die Neigung hat, etwas zu wenig zu ergeben, wie die mit Schwefelsäure, und man kann diesen Fehler in zweierlei Weise corrigiren, entweder dadurch, dass man das Atomgewicht des Bleies etwas höher nimmt, oder dadurch, dass man für jede 100 CC. Waschflüssigkeit einen bestimmten durch Erfahrung zu ermittelnden Zusatz macht. Nimmt man z. B. das Blei zu 104, so ergeben obige 59,9 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon 0,623 Grm. Blei; und 60 CC. ergeben 0,624 Grm. Blei statt 0,6255 Grm., welche die Berechnung fordert.

Es wurden nun Versuche angestellt, die Fällung durch Zink zu vermeiden und das Chlorblei direct durch Schwefelsäure oder Kleesäure zu zersetzen. Dies hat niemals gute Resultate gegeben. Die Filtrate gaben mit Schwefelammonium, mit chromsaurem Kali und phosphorsaurem Natron immer starke Fällungen. Chlorblei mit freier Kleesäure versetzt und nachher mit viel Weingeist vermischt zeigte kaum eine Zersetzung; es wurde Chlorblei gefällt und nur wenig kleesaures Bleioxyd.

Zur vergleichenden Prüfung der verschiedenen angewandten Methoden wurden 3 Grm. reiner Bleiglanz durch Kochen in Salzsäure gelöst, filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und durch Zink gefällt. Das ausgewaschene Blei wurde durch wenig Salpetersäure gelöst und diese Flüssigkeit mit Wasser zu 300 CC. verdünnt.

1) 100 CC. dieser Flüssigkeit (= 1 Grm. Bleiglanz) wurden mit viel Schwefelsäure und gleichem Volum Weingeist von 80 % gefällt, das schwefelsaure Bleioxyd mit Weingeist ausgewaschen und dann nach Verbrennung des Filtrums gewogen. Es wog 1,266 Grm. Diese mit 0,6834 Grm. multiplicirt geben 86,51844 % Blei.

2) 100 CC. wurden mit Wasser verdünnt, mit sehr viel schwefelsaurem Natron und etwas Weingeist gefällt, dann das schwefelsaure Bleioxyd in gleicher Weise bestimmt. Es wog 1,266 Grm., gibt also dieselbe Berechnung wie No. 1.

3) 100 CC. wurden mit Wasser verdünnt, mit sehr viel Kleesäure gefällt und nach 24 Stunden auf einem Filtrum, erst mit Wasser, zuletzt mit Weingeist ausgewaschen. Das kleesaure Bleioxyd mit Schwefelsäure versetzt und mit $^1/_{10}$ Chamäleon titrirt erforderte 83,4 CC. Diese mit 0,010357 multiplicirt geben 86,377 % Blei. Man erhält also ziemlich übereinstimmende Resultate.

Die Schalenblende ist ein aus getrennten Schichten von Bleiglanz und Zinkblende bestehendes Mineral. Es löst sich in Salzsäure vollständig auf und aus der Lösung kann das Blei mit Zink gefällt werden. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löst sich nur die Zinkblende und aus dem Filtrat kann das Zink nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden. Der von der Schwefelsäure nicht gelöste Antheil kann durch Salzsäure und Zink zersetzt werden und gibt das Blei als Schwamm.

Schwefelsaures Bleioxyd mit Salzsäure und Zink erhitzt zersetzt sich vollständig und gibt metallisches Blei, ebenso phosphorsaures Bleioxyd.

Schwedisches Filtrirpapier.

Von

Dr. F. Mohr.

Das schwedische Filtrirpapier mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell geniesst unter den Chemikern noch immer die günstige Meinung, als sei es mit destillirtem Wasser oder einem fast reinen Quellwasser hergestellt, obgleich schon Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse (5. Aufl. S. 81) eine Analyse der Asche mitgetheilt und darauf aufmerksam gemacht hat, dass viele deutsche Filtrirpapiere besser sind, als dies

schwedische, welches als Monopolartikel den enormen Preis von 1 Thlr. per Buch in Anspruch nimmt.

Das schwedische Filtrirpapier ist zum Theil aus gefärbten, mit Chlor stark gebleichten Lumpen dargestellt und davon rührt der ansehnliche Gehalt an ausziehbarer Thonerde her, die von der Alaunbeize der gefärbten Stoffe stammt. Da sogar Essigsäure Kalk auszieht, so ist klar, dass zur Reinigung des Papiers nichts geschehen ist, und dass gar kein Grund vorhanden ist, diesem Papier irgend einen Vorzug zu geben. Es ist ferner so schwach an Cohäsion, dass der Strahl der Spritzflasche leicht ein Loch hineinstösst, und man ein nasses Filtrum mit Niederschlag kaum unzerrissen vom Trichter wegnehmen kann. Man hat also nichts gewonnen, da man dies theure Papier doch vorher noch mit Säuren ausziehen muss.

Vorrichtung zum Binden lästiger Gase in Laboratorien.

Von

Dr. F. Mohr.

Zur Auflösung von Erzen, Mineralien, Metallen in Salpetersäure, Königswasser, Salzsäure etc., wobei unangenehme Dämpfe entwickelt werden, kann man sich sehr vortheilhaft folgender Vorrichtung bedienen. Man leitet die Dämpfe durch eine Kautschukröhre in eine zweihalsige Woulf'sche Flasche, deren zweite Oeffnung mit einem Trichter versehen ist, welcher mit haselnussgrossen Stücken leicht geglühter Holzkohle angefüllt ist. In die Flasche selbst bringt man eine Schicht dünner Kalkmilch. Die überdestillirende Säure bindet sich zum Theil an den Kalk, der Rest wird von der Kohle festgehalten, welche bekanntlich Salzsäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff mit grosser Energie bindet. Auch ist die Kohle eine Art von Verbrenner, worin sich Schwefelwasserstoff allmählich vollkommen oxydirt. Statt des Trichters kann man auch durch Kautschukröhren eine Ableitung der Gase nach aussen bewerkstelligen. Diese Vorrichtung ist sehr bequem für den Experimentirtisch in Vorlesungen und zum Analysiren auf dem Zimmer, wo man keinen Glaskasten mit Abzug zur Hand hat. Fällungen mit Schwefelwasserstoff kann man da-

mit so geruchlos ausführen, das man vor der Oeffnung der Gefässe keine Spur des Gases wahrnimmt. *)

Correction des Platintiegelgewichts.

Von

Dr. F. Mohr.

Wenn man bei analytischen Arbeiten die pulvrigen Niederschläge mit zu Asche verbranntem Filtrum wägt, setzt man den Platintiegel der linken Hand gegenüber und sein Gegengewicht sowie die Gewichte der rechten Hand gegenüber auf die Wage. Das hat den natürlichen Grund, dass man mit der rechten Hand, als der geschickteren, die Gewichte handhaben muss und nicht über die an der Arretirung beschäftigte linke Hand hinübergreifen will. Das Gegengewicht stellt man aus Messing oder Blei dar und macht es etwas schwerer als den Tiegel, indem man vor der Wägung das Gleichgewicht durch einen Drahtreiter von 0,1 Grm. Gewicht auf der linken Seite der Wage herstellt. Das Gewicht der Substanz liest man aus dem Gewichtskästchen ab und controlirt es auf der Wage. Das Verfahren ist einfacher und kürzer, als wenn man den leeren und gefüllten Tiegel mit Gewichten auswägt und durch Abzug der Tara das Gewicht der Substanz erhält. Man hat nur noch zu prüfen, ob sich die Tara des Tiegels nicht geändert hat. Man nimmt die Substanz heraus, reinigt den Tiegel, legt die Gewichte ab und sieht nun zu ob Tiegel und Gegengewicht noch im Gleichgewicht stehen. Dies ist sehr häufig nicht mehr der Fall und um die Wägung benutzen zu können, muss man den Fehler corrigiren. Es ist nun der Tiegel um wenige Milligramm entweder zu leicht oder zu schwer und wir mussten 10 Milligramme entweder auf die Seite des Tiegels oder des Gegengewichtes hängen.

Hierbei gilt nun der Satz:

Wenn das Correctionsgewicht auf der Seite des Tiegels hängt, so muss man seinen Werth der Substanz zuaddiren, wenn es auf der Seite des Gegengewichtes hängt, so muss man es von der Substanz abziehen.

Beweis: Gesetzt der Tiegel sei 0,1 Grm. zu leicht, (oder das Gegengewicht 0,1 Grm. zu schwer) und enthalte 1 Grm. Substanz, so

---

*) Vergl. hierzu meine Mittheil. im Journ. f. prakt. Chem. 70, 219. R. F.

wird dies auf der rechten Seite mit 0,9 Grm. ausgewogen, weil hier schon 0,1 zu viel ist. Nach Entfernung der Substanz und der Gewichte muss man 0,1 Grm. auf die Seite des Tiegels legen, um Gleichgewicht herzustellen. Man muss also 0,1 Grm. zu den 0,9 Grm. addiren, um das wahre Gewicht von 1 Grm. zu erhalten; ebenso, wenn der Tiegel 0,1 Grm. zu schwer ist und 1 Grm. Substanz enthält, so gebraucht man rechter Hand 1,1 Grm. zur Ausgleichung. Nach Entfernung der Substanz und Gewichte muss man 0,1 Grm. auf die Seite des Gegengewichtes legen und diese also von 1,1 Grm. abziehen, um das wahre Gewicht zu erhalten. Da man bei diesen Schlüssen sehr leicht sich verwirren kann und gerade die umgekehrte Operation machen, so ziehe ich vor, den einmal klar erkannten Satz auf einem Papier ausgeschrieben in oder neben der Wage aufzuhängen und nun beim Gebrauch nicht mehr darüber nachzudenken. Hat man eine Reihe Wägungen hintereinander zu machen, wie bei Mineral- oder Mineralwasseranalysen, so prüfe ich das Gegengewicht gar nicht mehr vor der Wägung, sondern corrigire den Fehler der Tara in obiger Weise nach der Wägung und nach der Reinigung des Tiegels.

Ueber eisen- und thonerdehaltige Superphosphate und deren analytische Untersuchung.

Von

Dr. Alwin Rümpler.

Vor einigen Jahren wurde auf den Düngermarkt ein phosphorsäurehaltiges Mineral gebracht, welches an der Lahn gefunden und danach Lahnphosphorit genannt wurde. Die Mächtigkeit und günstige geographische Lage des Lagers und der deswegen billige Preis des Phosphorits lenkten die Aufmerksamkeit aller Düngerfabrikanten und Landwirthe auf denselben, besonders da man sich klar gemacht hatte, dass die Einfuhr des Peru-Guanos mit der Zeit ihr Ende erreichen würde. Es gibt daher wohl nur wenige Düngerfabrikanten, die nicht damals, wenn auch nur in geringem Maasse, Versuche angestellt hätten, die Phosphorsäure des Phosphorits in lösliche Form zu bringen, also Superphosphat aus demselben zu machen. Diese Versuche sind meist gescheitert; man erhielt durch Mischen des gemahlenen Minerals mit Schwefelsäure, gewöhnlich unter

Zusatz von Salzsäure, Kochsalz oder Chilisalpeter — Substanzen, die das Selbsttrocknen der Superphosphate ungemein befördern — allerdings ein Product, welches anfangs einen bedeutenden Gehalt an löslicher Phosphorsäure zeigte, nach kurzer Zeit aber schon weniger, bis der Gehalt bei einem sehr niedrigen Punkte constant blieb. Da Superphosphate stets nach Gehaltsprocenten an löslicher Phosphorsäure verkauft und bezahlt werden, so hat diese Eigenschaft des Zurückgehens seines Superphosphats den Phosphorit bei Düngerfabrikanten und Landwirthen bald in Verruf gebracht, reizte aber die Chemiker um so mehr, sich mit demselben zu beschäftigen, als sich vielleicht hoffen liess, durch irgend welches Mittel dieselbe zu paralysiren.

Schon Ende 1869 erkannte ich, dass die Ursache des Zurückgehens Eisenoxyd, resp. kieselsaures Eisenoxyd oder auch aufschliessbarer Thon sei, die dem Phosphat beigemengt sind; ich wurde aber in meinen damaligen Untersuchungen durch äussere Verhältnisse unterbrochen. Später fand ich meine Ansichten, die ich bis dahin nur privatim ausgesprochen hatte, durch die Arbeiten anderer Chemiker bestätigt, bei Fortsetzung meiner Untersuchung kam ich aber zu noch weiteren Schlüssen.

Beim Aufschliessen von Phosphorit im Grossen bemerkte ich oft, dass die auf der Mischung stehenden Lachen von Phosphorsäurelösung intensiv bräunlich-roth gefärbt erschienen und zwar war die Farbe eine andere, als man sie bei Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd zu sehen gewöhnt ist. Diese Beobachtung brachte mich auf die Vermuthung, dass hier ein lösliches Eisenoxydsalz der gewöhnlichen Phosphorsäure vorhanden sei und ich versuchte ein solches darzustellen.

Setzt man frisch gefälltes Eisenoxyd zu syrupartiger Phosphorsäure, so bildet sich zunächst weisses dreibasisches Eisensalz, welches sich aber rasch in der überschüssigen Säure löst. Man kann auf diese Weise die Phosphorsäure sättigen, erhält aber nie ein nach Atomverhältnissen zusammengesetzes Product. Ein solches Präparat, welches aber stets eine kleine Irregularität zeigt, erhält man dagegen auf folgende Weise:

Man löst käufliches phosphorsaures Eisenoxyd in einer Säure auf, verdünnt die filtrirte Lösung ziemlich stark, setzt eine geringe Menge phosphorsauren Natrons in Lösung und dann gelöstes essigsaures Natron im Ueberschusse hinzu; es fällt dann dreibasisch phosphorsaures Eisenoxyd, wie gewöhnlich durch Eisenoxyd etwas gelb gefärbt, aus. Der höchst feine Niederschlag wird durch Decantiren ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt und schliesslich zwischen Filtrirpapier mit Ziegelsteinen

ausgetrocknet. Der Niederschlag darf nicht gekocht werden. — Das auf diese Weise erhaltene phosphorsaure Eisenoxyd löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Phosphorsäure, nur darf es nicht vollständig getrocknet sein. Setzt man es in kleinen Portionen zu der syrupartigen Säure, so tritt schliesslich ein Punkt ein, wo die bis dahin klare Flüssigkeit fast plötzlich milchig trübe wird, sie ist dann meistens gesättigt. Um genau zu wissen, ob die Flüssigkeit kein Eisenoxyd mehr aufnimmt, filtrirt man dieselbe durch einen trocknen Asbestpfropfen (Papier ist zu vermeiden, da dasselbe aufgelöst wird und das Präparat verunreinigt), bringt einige Tropfen davon auf ein reines Uhrglas und setzt einen halben Tropfen sehr verdünnter (titrirter) Kalilauge hinzu. Bei unvollkommener Sättigung wird sich der entstandene Niederschlag beim Zerreiben mit dem Finger wieder auflösen, wenn auch langsam, im anderen Falle wird er die ganze Menge der Flüssigkeit milchig trübe erscheinen lassen.

Die Analyse des so erhaltenen Präparates ergab auf

15,05 % dreibasisch phosphorsaures Eisenoxyd ($Fe_2 PO_8$),
13,06 % Phosphorsäure (PO_5) oder auf
7,98 % $Fe_2 O_3$,
20,13 % PO_5.

Berechnet man x aus der Proportion:

80 (Aequivalent von $Fe_2 O_3$): x. 71 (Aequivalent von PO_5) = 7,98 : 20,13, so erhält man x = 2,84, d. h. es kommen auf 1 Aeq. Eisenoxyd 2,84 Aeq. Phosphorsäure; die Aequivalentformel würde daher, bei Nichtberücksichtigung des Minus im Phosphorsäuregehalte, sein: $Fe_2 O_3 (PO_5)_3$ oder rationell $\left(\overset{VI.}{Fe_2} \Theta_6\right)$, $\left(P\Theta \overset{I.}{(\Theta H)_2}\right)_6$, also vollständig entsprechend der löslichen Kalkverbindung der Phosphorsäure $CaO . PO_5$ oder $\left(\overset{II.}{Ca} \Theta_2\right)$ $\left(P\Theta \overset{I.}{(\Theta H)_2}\right)_2$.

Die Darstellung des Präparates ist schwieriger, als es scheint; vor Allem habe ich stets einen Ueberschuss an Eisenoxyd (ein Minus an Phosphorsäure s. o.) gefunden, bei der angeführten Probe z. B. von 0,42 %, da theoretisch 20,13 % Phosphorsäure zur Sättigung anstatt 7,98 % nur 7,56 % Eisenoxyd brauchten. Bei einem früher dargestellten Präparate fand ich eine noch grössere Differenz. Ich glaube nicht, dass man diesen Ueberschuss für einen Beobachtungsfehler halten darf, wenn auch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia etwas in Ammoniakwasser löslich ist; die analytische Methode für vorliegende Substanz ist

zu einfach, als dass grosse Verluste möglich wären. Ich meine vielmehr, dass das lösliche phosphorsaure Eisenoxyd die Eigenschaft anderer Eisenoxydsalze theilt, ein Lösungsmittel für dreibasisch phosphorsaures Eisenoxyd zu sein.

Die wichtigste Eigenschaft des löslichen Eisenphosphats, für uns hier, ist seine Zersetzbarkeit durch Wasser. Wasser scheidet aus demselben, je nach der zugesetzten Quantität mehr oder weniger, rein weisses dreibasisches Phosphat aus und man kann auf diese Weise, nur durch Verdünnung, alles Eisenoxyd ausfällen, sodass reine Phosphorsäure in Lösung bleibt. — Hat man durch Wasser nur einen Theil des Eisens aus der Lösung ausgefällt und hat man die nun verdünnte Lösung filtrirt, so bleibt sie nachher constant, vorausgesetzt, dass man dem Wasser Zeit gelassen hat, seine zersetzende Wirkung auszuüben, was bei sehr schwacher Verdünnung Stunden, ja Tage dauern kann, bei starker Verdünnung aber kaum Minuten dauert. Solche theilweise zersetzte Lösungen erhält man sehr oft bei der Darstellung des Präparates und das ist es, was dieselbe so schwierig macht. Da man, wie schon gesagt, nur wasserhaltiges dreibasisches Eisenphosphat mit Vortheil dabei verwenden kann, so wird man die Lösung bei jedem erneuten Zusatze etwas verdünnen und auf diese Weise kann es geschehen, dass das lösliche Phosphat sich zum Theil zersetzt, sobald es sich gebildet hat. Sehr oft wird aber auch (hier scheinen Temperaturverhältnisse mitzusprechen) trotz des überschüssigen Wassers der richtige Sättigungspunkt erreicht, sodass die Analyse eine durchaus richtige stöchiometrische Zusammensetzung ergibt; dann setzt sich aber nach längerer Zeit, oft erst nach zwei Tagen, ein rosafarbiger, körnig-krystallinischer Niederschlag, ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung ich noch nicht ermittelt habe, ab. Nach Bildung dieses Sedimentes bleibt die Lösung constant.

Eine für die Superphosphatbereitung und auch für die Analyse wichtige Eigenschaft des sauren phosphorsauren Eisenoxyds ist die, dass es beim Erwärmen ein feinpulveriges, basisches Salz fallen lässt. Dieser Niederschlag löst sich beim Erkalten nicht wieder auf und ist auch in concentrirter Phosphorsäure unlöslich. Eine Untersuchung dieses Salzes ist nicht wohl ausführbar, weil es beim Auswaschen mit Wasser durch das gewöhnliche dreibasische Salz verunreinigt werden würde. Die auf verschiedene Weise aus dem löslichen Phosphate abgeschiedenen basischen Phosphate scheinen aber alle verschieden zusammengesetzt zu sein.

Auch Alkohol scheidet einen, und zwar dicken, käsigen Niederschlag ab.

Ein Zusatz mineralischer Säuren verhindert diese Zersetzungen nicht, nur braucht man eine grössere Quantität des zersetzenden Agens, um die Zersetzung vollständig zu machen. Nur die Zersetzung durch Hitze kann durch ein Uebermaass von Säure verhindert werden.

Nicht flüchtige organische Säuren und deren Salze jedoch verhindern auch die Zersetzung durch Wasser.*)

Die Analyse des löslichen phosphorsauren Eisenoxyds ist bei Benutzung seiner Eigenschaften sehr einfach: Eine abgewogene Menge desselben wird in einem Becherglase mit $^1/_2$ bis $^3/_4$ Liter Wasser übergossen, umgerührt und erhitzt bis sich der entstandene Niederschlag zusammengeballt hat. Dieser, den ich wiederholt untersucht habe, und der sich stets als reines dreibasisches Eisenphosphat erwiesen hat, wird abfiltrirt geglüht und gewogen. Das Waschwasser darf in der filtrirten Lösung keine Trübung weiter hervorrufen, da sonst nicht genügend Wasser hinzugefügt war; auch beim nachherigen Einengen des Filtrats darf sich Nichts mehr ausscheiden.

---

*) Die Zersetzbarkeit des löslichen phosphorsauren Eisenoxyds durch Wasser gibt ein vorzügliches Mittel ab für die Darstellung des reinen dreibasischen Salzes. Man befeuchtet das mit Eisenoxyd verunreinigte frisch dargestellte Eisenphosphat mit concentrirter Phosphorsäurelösung und kocht es dann mit viel Wasser aus. Der Rückstand wird gewaschen bis er nicht mehr sauer reagirt und ist dann, getrocknet, das reine Präparat. — Auch für die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure und des Eisenoxyds lässt sich dieselbe mit Vortheil verwerthen; man fällt demnach Eisenoxyd mit Phosphorsäure zusammen durch Ammoniak oder essigsaures Natron, glüht den Niederschlag und wägt; derselbe besteht aus phosphorsaurem Eisenoxyd und Eisenoxyd; man löst denselben in möglichst wenig Salzsäure, fällt durch möglichst wenig Kali oder Natron, löst den Niederschlag in wenig Tropfen Phosphorsäure und spült diese Lösung mit viel Wasser in ein Becherglas; den entstandenen Niederschlag von reinem basischem Eisenphosphat filtrirt, wäscht, glüht und wägt man. Das Gewicht wird meistens etwas grösser sein als das vorher gefundene; dieses Plus ist Phosphorsäure und man kann daraus berechnen, wieviel freies Oxyd vorher im Niederschlage vorhanden war. Der gelbe Niederschlag hat z. B. gewogen 0,315 Grm., der durch Wasser gefällte weisse 0,322 Grm., so hat ersterer aufgenommen 0,007 Grm. Phosphorsäure, um zu dreibasischem Phosphat zu werden; diesen 0,007 Grm. PO_5 entsprechen aber 0,0079 Grm. Fe_2O_3, der erste Niederschlag bestand also aus 0,3071 Grm. phosphorsaurem Eisenoxyd

und 0,0079 „ Eisenoxyd.

0,3150 Grm.

Das geglühte Eisenoxydsalz ist weiss, zuweilen aber scheidet die Asche des Filters etwas Oxyd aus demselben aus und färbt es dadurch bräunlich, selbstverständlich ist das aber kein Zeichen der Unreinheit des Niederschlags.

In dem eingedampften Filtrat wird die Phosphorsäure durch Titrirung oder mit Magnesia-Mixtur bestimmt.

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Lösung ist ausserordentlich schwierig. Beim Trocknen derselben im Luftbad (bei 50—60 °C) erhält man zu wenig hygroskopisches Wasser, weil sich dieselbe stets zersetzt und die frei werdende Phosphorsäure das Wasser fest hält. Glüht man nachher, um das atomistisch gebundene Wasser zu verjagen, so erhält man wieder zu viel, also zu wenig Trockensubstanz. Selbst beim vorsichtigsten Glühen wird die Gasflamme durch die entstehenden Dämpfe grün gefärbt; es scheint daher, als ob die Phosphorsäure, wenigstens im Wasserdampfe, etwas flüchtig ist. Ich habe daher das Gesammtwasser aus dem Verluste berechnen müssen.

Ehe ich weiter gehe muss ich bemerken, dass dem löslichen phosphorsauren Eisenoxyde auch ein Thonerdesalz entspricht, dessen Zersetzungserscheinungen dieselben sind. Was daher für Lahnphosphorite in Betreff des Eisengehaltes gilt, gilt auch für Navassaphosphat in Betreff des Thonerdegehaltes.

Es drängt sich uns nun die Frage auf: Kommt die besprochene Verbindung in den eisen- resp. thonerdehaltigen Superphosphaten vor? Nach allen Erscheinungen, welche dieselben zeigen, muss man dies annehmen, oder man muss wenigstens zugeben, dass sich dieselbe bei der Analyse und bei manchen Vorgängen in der Fabrikation bilde durch Doppelzersetzung aus schwefelsaurem Eisenoxyde und saurem phosphorsaurem Kalke. Es ist eine Erfahrung, die alle Fabrikanten bei der Bereitung von Superphosphaten machen, dass manche derselben niemals trocken werden, wenn sich beim Mischen des Rohmaterials mit Schwefelsäure zu viel Wärme entwickelte. Forscht man nach, welche Superphosphate diese Eigenschaft haben, so findet man stets solche, die aus eisen- oder thonerdehaltigen Rohmaterialien bereitet wurden. Dieser Vorgang erklärt sich leicht aus der Zersetzbarkeit des löslichen phosphorsauren Eisenoxyds durch Wärme. Es bildet sich neben basischem Phosphat f r e i e Phosphorsäure, welche letztere nie trocknet und auch in der Kälte das basische Phosphat nicht wieder löst. Versucht man ein solches Fabrikat durch künstliche Wärme zu trocknen, so wird die Sache noch

schlimmer; man muss dann schliesslich so stark erhitzen, bis ein Theil der Schwefelsäure verjagt ist und verliert dann selbstverständlich an löslicher Phosphorsäure. Das rasche Ausbreiten des frisch gemischten Superphosphates, wie es bei Phosphorit meist geschieht, ist daher in gewisser Beziehung durchaus rationell, wenn man dadurch auch das Zurückgehen nicht vermeiden kann. — Damit hängt es auch zusammen, wenn in den Vorschriften (z. B. von Stohmann) für die Analyse der Superphosphate ausdrücklich hervorgehoben wird, dass man nie warmes Wasser zum Auflösen der in denselben enthaltenen löslichen Phosphorsäure anwenden dürfe, weil man sonst leicht zu wenig derselben finden könnte. Es hat wohl schon Mancher gemeint, man könne eher zu viel, als zu wenig finden, es ist dem aber, wie man sieht, nicht so.

Auch ist wohl in vielen Fällen die flockige Abscheidung, welche man durch schwaches Erhitzen von Superphosphatlösungen erhält, auf den Eisengehalt derselben zurückzuführen. Neutrales Kalkphosphat scheidet sich erst bei stärkerem Kochen ab.

Den grössten Einfluss auf das Ergebniss der Analyse der Superphosphate übt die Eigenschaft des löslichen phosphorsauren Eisens aus, sich mit Wasser zu zersetzen. Nach den gewöhnlichen Vorschriften *) wird die Analyse in folgender Weise ausgeführt: 20 Grm. Substanz werden mit 1 Liter Wasser übergossen (resp. 20 Grm. werden mit Wasser zerrührt und in einen Literkolben gespült) und 2 bis 3 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Dann wird die Lösung filtrirt und in 50 CC. derselben bestimmt man schliesslich die Phosphorsäure durch Titriren oder durch Gewichtsanalyse. Wendet man diese Methode auf eisenhaltiges Superphosphat an, so bemerkt man stets über dem schwereren, also sich rasch absetzenden, Schlamme eine Wolke von dreibasisch phosphorsaurem Eisenoxyde, entstanden aus dem löslichen Salze durch Zersetzung mittelst Wassers. Es ist klar, dass, wenn dieser Niederschlag ursprünglich in löslicher Form im Superphosphate vorhanden war und erst durch das Uebermaass von Wasser entstanden ist, die Analyse zu niedrige Zahlen ergibt. Andererseits ist es klar, dass es, soll die Methode wissenschaft-

---

*) Ich darf hierzu wohl bemerken, dass ich zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten nie eine andere Methode empfohlen habe als die, welche auch der Verfasser als die richtigste erkennt, nämlich die successive Auslaugung mit kleinen Mengen kalten Wassers, vergl. meine Anleit. zur quant. Anal. 5. Aufl. S. 893, und diese Zeitschr. 7, 304. R. F.

lichen Werth haben, gleichgiltig sein muss, mit wie viel Wasser man das Superphosphat digerirt, um die lösliche Phosphorsäure aufzulösen. In diesem Falle bekommt man aber ganz verschiedene Resultate, je nachdem man das Verhältniss der Substanz zum Wasser nimmt. Ich habe in Bezug hierauf drei Versuchsreihen ausgeführt, bei denen ich folgende Zahlen erhielt:

	1. PO_5 total	2. PO_5 ausgewaschen	3. 50 Gr. : 1 Ltr.	4. 40 Gr. : 1 Ltr.	5. 20 Gr. : 1 Ltr.	6. 10 Gr. : 1 Ltr.
I. Reihe	14,46 %	11,94 %	—	—	10,60 %	—
II. «	13,25 «	12,35 «	12,21 %	—	—	11,39 %
III. «	— «	13,09 «	—	12,20 %	11,55 «	—

Diese drei Reihen wurden mit drei Superphosphaten festgestellt, die aus Phosphorit und Knochenkohle dargestellt waren und zwar wurden die Analysen jeder Reihe an demselben Tage ausgeführt; obgleich diese Superphosphate nach einer Methode bereitet waren, die das Zurückgehen derselben unmöglich macht, so wurde diese Vorsicht dennoch angewandt, um darauf gerichtete Einwände von vorn herein zu entkräften.

Die Zahlen der zweiten Colonne erhielt ich auf folgende Weise: 20 Grm. Substanz wurden mit 5 CC. Wasser angerieben, auf ein benetztes Filter gebracht, so gut dies möglich war; es gingen dann nur 1 bis 2 Tropfen concentrirter Phosphorsäurelösung in die untergestellte Literflasche, die ganze in der Substanz enthaltene Phosphorsäure befand sich aber in gelöster Form und konnte verdrängt werden; dies geschah mit jedes Mal 5 CC. Wasser, mit denen stets vorher der Mörser ausgespült wurde. Wenn der Literkolben bis zu circa $^4/_5$ angefüllt war, hörte gewöhnlich die saure Reaction der durchgehenden Lösung auf, das Auswaschen war beendet. Es scheidet sich auf diese Weise das dreibasische Eisenphosphat erst ab, wenn es schon vom Rückstande getrennt ist. Nur bei unvorsichtiger Operation geschieht es, dass sich die Ausscheidung schon im Trichterrohre bildet. Die Analyse wird dann weniger genau, denn, wenn man auch den Trichter später mit Säure ausspülen kann, so hat sich dann doch wahrscheinlich auch im Papier und im Rückstande Phosphorsäure in unlöslicher Verbindung abgeschieden, die der Analyse verloren geht. — Das Filtrat wird mit Salpetersäure klar gemacht und in demselben die Phosphorsäure bestimmt.

Das Digeriren der Superphosphate (Colonne 3—6) geschah so, dass die bestimmte Menge Substanz mit 1 Liter Wasser übergossen wurde, wie es oben beschrieben ist. Ich konnte hier die Methode des Auf-

füllens nicht anwenden, weil der Raum, den der Rückstand des Superphosphates im Literkolben verdrängt, verschieden ist, je nach der Quantität (und Qualität) der angewandten Substanz. Ich bestimmte den Raum, den der Rückstand von 50 Grm. obiger Superphosphate einnimmt, indem ich dieselben in einen Messcylinder brachte, der bis zur Marke 500 CC. mit Wasser gefüllt war, verschloss, unter öfterem Umschütteln 2 Stunden stehen liess und die Zunahme des Volumens ablas. Dieselbe betrug 20 CC. Der Versuch ist etwas roh, entspricht aber vollkommen der Praxis, die man bei der Analyse selbst anwendet, und ist daher für diesen Fall durchaus genau.

Wollte man nun 50 Grm. Superphosphat mit Wasser zu 1 Liter auffüllen, so würde die in demselben enthaltene Phosphorsäure nicht in 1000, sondern nur in 980 CC. Wasser gelöst sein; ebenso würde das Verhältniss bei den anderen Versuchen sein; es würden nämlich gelöst sein, statt in 1000 CC.

40 Grm. in 984 CC. Wasser.
20 « « 992 « «
10 « « 996 « «

Pipettirt man nun von der filtrirten Lösung 50 CC. zur Untersuchung ab, so wird man, wie dies gewöhnlich geschieht, die Lösung von $^1/_{20}$ des angewandten Superphosphats in Rechnung ziehen, also bei

50 Grm.	würde	man	als	in 50 CC.	vorhanden	annehmen	2,500 Grm.
40 «	«	«	«	«	«	«	2,000 «
20 «	«	»	«	«	«	«	1,000 «
10 «	«	«	«	«	«	«	0,500 «

Berechnet man sich aber, mit Benutzung obiger Correktur, die wirklich in 50 CC. gelöste Substanz, so erhält man bei

50 Grm.	2,551 Grm.;	die	Abweichung	beträgt	0,051 Grm.	= 2,04 %
40 «	2,032 «	«	«	«	0,032 «	= 1,60 %
20 «	1,009 «	«	«	«	0,009 «	= 0,90 %
10 «	0,502 «	«	«	«	0,002 «	= 0,40 %

Man sieht, dass die Abweichungen vom Richtigen nicht nur sehr verschieden, sondern auch sehr bedeutend sind; ich würde daher mit der Auffüllmethode vollständig werthlose Resultate erhalten haben und zog daher die andere vor; für die gewöhnlichen Fälle mag übrigens die Auffüllmethode ganz brauchbar sein, da man stets dieselbe Menge (20 Grm.) Substanz in Arbeit nimmt und da schliesslich der Fehler in etwas corrigirt wird durch das Plus an Wasser, welches durch das am Glase haftende

Wasser (das Wasserhäutchen), welches ja eigentlich nicht mit zu der Quantität von 1 Liter zugehört und immerhin ca. 2 CC. ausmacht, hervorgebracht wird.

Aus den Zahlen der Versuchsreihen ersehen wir, dass, nächst der Totalphosphorsäure, die durch Auswaschen erhaltene die grösste ist und dass von den übrigen Zahlen die die grösseren sind, bei denen das Verhältniss der Substanz zu dem zur Digestion benutzten Wasser das grössere ist, oder mit anderen Worten: «Man extrahirt aus eisenoxyd- (und thonerde-) haltigen Superphosphaten mit dem wenigsten Wasser die meiste Phosphorsäure.» Der Satz klingt paradox, ist aber durch die drei Versuchsreihen thatsächlich erwiesen und erklärt sich leicht aus den Eigenschaften des löslichen c phosphorsauren Eisenoxyds. *)

Welche Zahl einer jeden Reihe die richtige ist, das heisst, welche dem wirklichen Gehalte an löslicher Phosphorsäure am nächsten kommt, ist wohl kaum fraglich; es wird Niemand behaupten können, dass die 1,32 % PO_5, die man in der ersten Reihe beim Auswaschen mehr erhielt, als beim Digeriren, unlöslich seien, oder dass es die 0,82 % seien, die man beim Digeriren von 50 Grm. in 1 Liter Wasser mehr erhielt, als bei der Digestion von 10 Grm. in 1 Liter.

Es kommt daher die Methode der Wahrheit am nächsten, die die höchsten Resultate gibt, also die Auslauge-Methode; man müsste denn behaupten, dass nur die Phosphorsäure als löslich zu betrachten sei, die in jedem Quantum Wasser sich löst, man müsste also das gelöste Eisenphosphat ignoriren. Dass man auf diesem Wege in Widersprüche geräth, leuchtet ein. Mit demselben Rechte, mit dem man das phosphorsaure Eisenoxyd für unlöslich erklärt, weil es durch übermässiges Wasser aus der Lösung ausgefällt wird, müsste man auch die an Kalk gebundene Phosphorsäure für unlöslich erklären, weil sie im Boden schliesslich unlöslich wird. Das im Ackerboden sich bildende höchst fein vertheilte dreibasisch phosphorsaure Eisenoxyd ist wohl in der Bodenlösung ebenso löslich, als der im Boden sich bildende dreibasisch phosphorsaure Kalk, da dasselbe in den Lösungen organischer, nicht flüchtiger Substanzen im Allgemeinen löslich ist.

---

*) Ich bemerke hier noch, was erklärlich ist, dass jede der erhaltenen Lösungen bei weiterer Verdünnung trübe wird, so lange sie noch Eisenoxyd enthält. Es ist dies ein sicheres Prüfungsmittel für die Anwesenheit dieses Stoffes oder der Thonerde.

Man könnte dieser Auseinandersetzung entgegenhalten, dass man die zeitraubende Operation des Auswaschens umgehen könnte, indem man die Superphosphatlösung vom Rückstande abfiltrirte, ehe das dreibasische Eisensalz ausgefallen wäre; dieser Einwand wurde mir auf einer in Magdeburg am 11. Februar 1872 abgehaltenen Versammlung von Handels- und Fabrikchemikern auch in der That gemacht, indem beschlossen wurde, die bis dahin gebräuchliche Methode in der Weise abzuändern, dass man das mit Wasser angeriebene Superphosphat in einen Literkolben bringe, bis zur Marke auffülle, einige Male umschüttele, filtrire und in 50 CC. des Filtrates die Phosphorsäure bestimme.

Um den Einwurf zu entkräften, habe ich auch in dieser Richtung Versuche gemacht. Zuerst muss ich bemerken, dass ich durch peinliches Festhalten an dieser Vorschrift ziemlich ungenügende Resultate erhielt. Ich brauchte nur 5 Minuten bis zur Bereitung der klaren Lösung und diese Zeit ist zu kurz, um mit Sicherheit alle Phosphorsäure in Lösung zu bringen. Phosphorithaltige, und viele andere Superphosphate auch, enthalten bekanntlich stets kleine, steinharte Gypsknöllchen, die man auch im Mörser mit Wasser nicht so zerreiben kann, dass sich die in denselben enthaltene Phosphorsäure lösen könnte, dazu scheint ein längeres Stehenlassen mit Wasser unumgänglich. Ich glaube aber auch sicher annehmen zu könnnen, dass sich kein Chemiker in dieser Weise an die Vorschrift hält, sondern dass sie alle wenigstens eine halbe Stunde lang das Superphosphat mit dem Wasser in Berührung lassen und das ist für die bedeutende Wassermenge reichlich genügende Zeit, das lösliche phosphorsaure Eisenoxyd zu zersetzen.

Würde man die Superphosphatlösung vor Eintritt dieser Zersetzung filtriren können, so müsste dieselbe nach der Filtration vor sich gehen, d. h. die Lösung müsste trübe werden. Ich habe diese Trübung nie bemerkt. Nur bei stark eisenhaltigen Superphosphaten trat sie, aber erst nach tagelangem Stehen, ein.

Um aber auch hier genaue analytische Belege beibringen zu können, stellte ich folgende Versuchsreihe an; ich bereitete mir ein höchst eisenhaltiges Superphosphat durch Befeuchten von Knochenkohlensuperphosphat mit saurem phosphorsaurem Eisenoxyde und nachheriges Trocknen an der Luft. Von demselben stellte ich eine höchst concentrirte klare Lösung her, pipettirte in vier Bechergläser je 25 CC. derselben und setzte zu

No.	Wasser	Dadurch schieden sich nach 5 Min. langem Stehen ab
1.	100 CC.	0,0025 Grm. dreibasisch phosphors. Eisenoxyd.
2.	200 CC.	0,0200 « « « «
3.	300 CC.	0,1350 « « « «
4.	400 CC.	0,2250 « « « «

Dieser Vorgang hätte unzweifelhaft auch stattgefunden, wenn das Superphosphat selbst mit den entsprechenden Quantitäten Wassers übergossen worden wäre, die Resultate hier sind aber frei von den Zufälligkeiten der Analyse eines technischen Stoffes, da man es hier mit einer durchaus homogenen Flüssigkeit zu thun hat. Ebenso viel Phosphorsäure, als das hier ausgeschiedene dreibasisch phosphorsaure Eisenoxyd enthält, würde man bei der Bestimmung der Phosphorsäure im Superphosphate weniger gefunden haben.

Ich glaube so bewiesen zu haben, dass das Digestionsverfahren bei eisenoxyd- und thonerdehaltigen Superphosphaten falsche Resultate gibt und dass auch ein rasches Abfiltriren diesen Mangel nicht hebt. Das einzige Verfahren, welches der Wahrheit möglichst nahe kommt ist das Auswascheverfahren und zwar um so mehr, je geringer die Quantitäten Wasser sind, die man auf einmal anwendet.

Ich erlaube mir noch folgende Bemerkungen:

Bei Verarbeitung von Lahn- oder Nevassaphosphorit bemerkt man stets, dass selbst sogleich nach der Bereitung des Superphosphates, der Gehalt desselben an löslicher Phosphorsäure nicht mit dem berechneten stimmt, er ist geringer, es sei denn, dass ein grosser Ueberschuss an Schwefelsäure vorhanden ist; zurückgegangen kann das Superphosphat noch nicht sein. Das Manco entsteht eben durch die mangelhafte Untersuchungsmethode.

Fresenius, Neubauer und Luck*) unterscheiden drei Arten von Phosphorsäure im Superphosphat; 1) solche, die überhaupt noch nicht aufgeschlossen gewesen ist, also «rohe», 2) solche, die nachträglich wieder unlöslich geworden ist, also «zurückgegangene» und 3) lösliche. Ich füge eine vierte hinzu, solche, die bei der Analyse unlöslich geworden ist. Die Preise, welche der Landwirth für dieselben bezahlt, sind sehr verschieden; die lösliche ist die theuerste, die rohe wird gar nicht bezahlt und die zurückgegangene wird jetzt in einigen Gegenden nach einem Mittelwerthe berechnet. Fresenius, Neubauer und Luck geben

*) Diese Zeitschrift 10, 133.

verschiedene Mittel an, welche versucht worden sind, um die zurückgegangene Phosphorsäure zu bestimmen und empfehlen eine concentrirte Lösung von citronensaurem Ammon. Da dieses Salz auch die Fällung des löslichen Eisenphosphates durch Wasser verhindert, so versuchte ich zu constatiren, ob bei Anwendung neutraler Ammonsalze organischer Säuren nicht vielleicht nur diese Phosphorsäure gefunden würde und nicht die wirklich zurückgegangene. Zu diesem Zwecke bereitete ich mir einige Pfunde Superphosphat aus reinem Phosphorit nach der alten Methode, indem ich denselben mit 80 % Kammersäure mischte, die Mischung dünn ausbreitete, so trocknen liess und ganz fein siebte. Das so erhaltene Superphosphat gehört zu denen, welche stark zurückgehen. Digerirte ich nun dasselbe zu verschiedenen Zeiten mit der betreffenden Salzlösung, als welche ich eine Lösung von oxalsaurem Ammon anwandte, so musste ich, wenn die zurückgegangene Phosphorsäure sich löste, stets dieselbe Zahl erhalten, wurde aber nur die Fällung der löslichen Phosphorsäure verhindert, so musste ich immer weniger erhalten, je älter das Superphosphat wurde. Um zu verhindern, dass sich rohe Phosphorsäure löste, machte ich die Versuche so rasch, dass die Salzlösung **genau 10 Minuten** mit dem Superphosphat in Berührung blieb. Ich fand so in 20 Grm. Substanz, verrieben mit der Lösung von 10 Grm. oxalsaurem Ammoniak, aufgefüllt auf 1 Liter

am 7. April . 13,44 % PO_5 löslich + zurückgegangen,
« 14. « . 13,50 % « « «
« 1. Mai . 13,36 % « « «

Das Superphosphat war am 1. April angefertigt.

Es geht hieraus hervor, dass man bei Verwendung der Lösungen von neutralen Ammonsalzen organischer Säuren in der That die zurückgegangene Phosphorsäure findet, wenigstens was das oxalsaure Ammoniak anbetrifft.

Ob sich andere Ammoniaksalze ebenso verhalten, habe ich noch nicht untersucht. Es wäre leicht möglich, dass weniger energisch wirkende Salze oder organische Verbindungen nur die Fällung des phosphorsauren Eisenoxyds verhindern, die zurückgegangene Phosphorsäure aber nicht lösen. Es wäre dies, meines Erachtens, der einzige Weg, auf dem man das allerdings umständliche Auswaschen vermeiden und zur Digestion zurückkehren könnte.

Erfahrungen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie.

Von

Heinrich Struve.

Zweiter Artikel.

Untersuchungen über einige Alkaloide.

Nicotin und Colchicin.

N. N. hatte sich dem ersten Anschein nach durch einen Schuss aus einem Revolver in die Schläfe das Leben genommen, da man neben der Leiche den entladenen Revolver fand. Bei näherer gerichtlicher Untersuchung, zumal in Folge der Section stellte es sich als überaus wahrscheinlich heraus, dass hier eine andere Todesart, eine Vergiftung, vorlag und dass erst später die Schusswunde der Leiche beigebracht worden war, um dadurch die Vergiftung zu verdecken. Als Folge hiervon wurden bei der Section die Weichtheile aus dem Cadaver herausgenommen und zur chemischen Untersuchung eingeschickt, die hier in Tiflis von Dr. Malinin ausgeführt wurde. Das Endresultat wurde protocollirt und schliesslich der hiesigen Medicinal-Behörde zur Bestätigung vorgelegt.

Die gerichtlich-chemische Untersuchung hatte ergeben, dass der seltene Fall einer Vergiftung mit zwei verschiedenen Alkaloiden vorliegen sollte, nämlich mit Colchicin und mit Nicotin, und als Belege waren dem Untersuchungs-Protocolle zwei kleine Fläschchen A und B beigefügt. Von diesen sollte in A eine verdünnte Lösung von Colchicin und in B eine Nicotinlösung enthalten sein.

Nach Ausführung der Controle musste ich die Gegenwart von Colchicin im Fläschchen A bestreiten, während Nicotin im Fläschchen B aufs Unzweideutigste nachgewiesen werden konnte. Welche Reactions-Erscheinungen mich zu diesem Ausspruch veranlassten, lasse ich in folgender übersichtlichen Zusammenstellung folgen, wobei gleich die Parallelversuche mit Nicotin und Colchicin, beide bezogen von Gehe & Comp. in Dresden, aufgeführt werden.

Reagens.	Lösung B.	Nicotin.	Lösung A.	Colchicin.
Geröthetes Lackmus-papier.	Starke Bläuung.		Ohne Reaction.	
Rauchende Salpetersäure	Die Lösungen färben sich schwach gelblich und werden bald darauf farblos.		Die Lösung nimmt eine überaus schwache gelbliche Farbe an.	Violette Farbe, die und nach ins Gelbe geht. Durch Zusat Kali roth.
Salzsäure.	—	—	Keine Reaction.	Die Lösung färbt augenblicklich st gelb.
Schwefelsäure	Schwach braune Färbung.		„	Gelb.
Baryum-hyperoxyd.	Keine Reaction, auf Zusatz von etwas Schwefelsäure braune Färbung.		„	Gelb, nach Zusat Schwefelsäure wir Farbe stärker
Gerbsäure.	Weisser Niederschlag, löslich in Salzsäure.		Anfangs durchaus kein Niederschlag, später unbedeutende Trübung.	Weisser Niedersch nicht löslich in säure, wobei sich stark gelb färbt. dem Abdampfen a Luft bleibt ein fark Rückstand, der nac satz von Salzsäure der gelb wird. I gelbe Niederschlag sich auf einem sammeln, wird beim waschen mit Wa weiss, doch auf Z von Spuren von säure gleich wieder
Platinchlorid.	Schwach gelbliche Trübung, später Niederschlag.	Röthlich-gelber Niederschlag, der nach und nach krystallinisch wird.	Zuerst keine Reaction, später unbedeutender gelblicher Niederschlag.	Gleich ein Niedersc der sich aber erst s absetzte.
Goldchlorid.	Röthlicher Niederschlag.		Keine Reaction.	Nach und nach ein bedeutende Trübı
Quecksilber-chlorid.	Weisser Niederschlag.	Gelber Niederschlag.	—	Keine Fällung
Reagens von Nessler.	Gelblicher Niederschlag. Beide werden nach und nach krystallinisch.	Weisser Niederschlag.	—	Unbedeutender g licher Niederschlag nicht krystallinisch

Auf diese Reactionen hin war ich zu dem Schluss berechtigt, in dem Fläschchen B eine nicotinhaltige Flüssigkeit enthalten war,

gleich 3 Reactionen mit derselben von den Parallelversuchen abweichen. Als Bestätigung konnte aber noch ein unmittelbarer Vergiftungs-Versuch mit einer Maus ausgeführt werden, der jeden möglichen Zweifel über die Gegenwart von Nicotin beseitigte.

Das Vorhandensein von Colchicin in dem Inhalte des Fläschchens A konnte aber nicht bestätigt werden; es war ein extractartiger Körper vorhanden, dessen Natur nicht näher bestimmt werden konnte.

Als ich über dieses negative Resultat mit dem Dr. Malinin Rücksprache nahm, so stellte er die Behauptung auf, dass das Nichteintreffen der Colchicin-Reactionen vielleicht darin seinen Grund haben möchte, dass das Extract während mehrerer Tage des heissen Sommers dem Einflusse nicht allein des Tageslichtes, sondern sogar der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen war und diese verändernd auf das Colchicin eingewirkt haben müssten. Da nun gegen diesen Einwand keine positive Angaben aus der Literatur vorlagen, so musste eine Entscheidung im unmittelbaren Versuche versucht werden. In dieser Absicht wurden 0,040 Grm. Colchicin in 100 CC. Wasser gelöst, so dass jeder CC. 0,0004 Grm. Colchicin und somit jeder Tropfen dieser Lösung 0,000016 Grm. Colchicin enthalten musste.

Diese Lösung besass eine schwach gelbliche Färbung und unter Anwendung von nur 3 Tropfen wurden folgende Reactions-Erscheinungen erhalten.

Rauchende Salpetersäure gab die bekannte Farbenerscheinung, später wurde die Lösung gelb. Auf Zusatz von Kali orangerothe Färbung.

Gerbsäure gab eine weisse Fällung; auf Zusatz von Salzsäure gelb. Der weisse Niederschlag ist in Spiritus löslich und trocknet später zu einer gummiartigen Masse ein, die nach Zusatz von Wasser milchig wird.

Goldchlorid färbt die Lösung stärker gelb, selbst nach 24 Stunden kein Niederschlag.

Platinchlorid färbt die Lösung stärker gelb, gibt aber selbst nach 24 Stunden keinen Niederschlag. Jodkaliumlösung gibt nur eine vorübergehende bräunliche Färbung.

Nach diesen Reactionsversuchen wurde die Lösung in zwei gleich grosse Medicingläser von weissem Glase gegeben, gut verkorkt und das eine Gläschen dem unmittelbaren Tageslicht und Sonnenlicht ausgesetzt, während das andere Gläschen im Dunkeln aufgehoben wurde. Erst nach Verlauf von 5 Wochen wurden mit beiden Lösungen vergleichende Reactionsversuche vorgenommen, die zu folgenden Erscheinungen führten:

Reagens.	Colchicin im Dunkeln.	Colchicin im Sonnenlicht.
	Die Lösung zeigte die frühere hellgelbe Farbe.	Die Farbe war heller und dabei ins Bräunliche.
Salzsäure.	Starke gelbe Färbung.	Keine Reaction.
Rauchende Salpetersäure.	Gelb, auf Zusatz von Schwefelsäure die bekannte Farbenveränderung. Mit Kali orange-rothe Färbung.	Keine Reaction.
Gerbsäure.	Weisse Fällung.	Keine Reaction, selbst unter Anwendung eines CC. Lösung.
Phosphormolybdänsäure.	Augenblicklich ein gelber flockiger Niederschlag.	Keine Reaction.
Aufgiessen auf conc. Schwefelsäure, der Spuren von Salpetersäure zugesetzt waren.	Die Lösung färbt sich gelb, zumal auf der Trennungsfläche der verschiedenen Flüssigkeiten.	Farblos, erst nach Verlauf einiger Zeit eine überaus unbedeutende gelbliche Färbung.

Diese aufgeführten Reactions-Erscheinungen bestätigten aufs Unzweideutigste die von Dr. Malinin ganz hypothetisch aufgestellte Behauptung und dieselbe verdient berücksichtigt zu werden. In wie weit aber diese Erklärung eine Anwendung im vorliegenden Falle haben könnte, bleibt immer dahingestellt, zumal da überaus zweifelhaft ist, dass zur Vergiftung gleichzeitig Colchicin und Nicotin in Anwendung genommen sein sollten.

Den möglichen Einfluss des Lichts auf Colchicinlösungen müssen wir aber nach diesen Versuchen anerkennen und natürlich wirft sich jetzt die Frage auf, ob es möglich sein sollte, ähnliche Erscheinungen bei Auflösungen anderer Alkaloide nachzuweisen. Eine Entscheidung dieser Frage liegt nicht vor, sondern bleibt ferneren Untersuchungen vorbehalten.

Bei einem Hinblick auf die aufgeführten Reactionen verdient meiner Ansicht nach das Verhalten der Phosphor-Molybdänsäure eine besondere Berücksichtigung. Darauf hin, dass die im Dunkeln aufgehobene Lösung augenblicklich durch Phosphor-Molybdänsäure gefällt wurde, während die der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzte Lösung durchaus keine Fällung eintreten liess, sind wir berechtigt zu dem Schluss, dass die Colchicinlösung durch die Einwirkung der starken Beleuchtung vollständig den Charakter eines Alkaloids oder richtiger eines gepaarten Ammoniaks eingebüsst haben muss.

Morphin und Piperin.

Zur Controle wurden zugleich mit dem umständlichen Untersuchungs-Protocoll 2 verschiedene pulverförmige Substanzen eingeschickt, von welchen die eine mit Morphin, die andere mit Piperin von den Ausführern der gerichtlichen Untersuchung bezeichnet worden war.

Das erste Pulver wurde auch gleich als Morphin anerkannt, zumal nach der ausgezeichneten Reaction mit Jodsäure und Chloroform, so dass mit dieser Substanz keine weiteren Untersuchungen vorzunehmen waren.

Um aber die andere Substanz als Piperin anerkennen zu können, musste nicht allein eine Reihe von Reactions-Versuchen vorgenommen werden, sondern zugleich mit diesen auch noch Parallel-Versuche mit einem Piperin, das von Gehe & Comp. in Dresden bezogen war. Diese Versuche führten mich dann schliesslich zu dem Ausspruch, dass das zweite eingeschickte Pulver nicht als Piperin anerkannt werden könnte, immerhin aber als eine Substanz, die sich dem Piperin in manchen Eigenschaften näherte, deren Natur bestimmt festzustellen mir aber unmöglich war. Gerade nun dieser Ungewissheit wegen halte ich es für gerechtfertigt, wenn ich hier beide Reihen von Reactions-Versuchen mittheile, um durch dieselben vielleicht von anderer Seite in Erfahrung bringen zu können, was für einen Körper ich unter der Hand hatte.

Die fragliche Substanz bildete ein weisses unkrystallinisches Pulver, das unter der Einwirkung des Tageslichtes nach und nach eine gelbe Farbe annahm. Geruch hatte es durchaus keinen; auf die Geschmacksorgane wirkte es anfangs gar nicht ein, erst nach einiger Zeit trat ein entschieden bitterer brennender Geschmack ein, der ziemlich lange anhielt. In Wasser war es unlöslich, in Alkohol löslich, zumal beim Kochen und nach dem Erkalten krystallisirte die Substanz in wasserhellen glänzenden Krystallen heraus. In absolutem Alkohol ist es schwerer löslich. In verdünnter Essigsäure löste sich das Pulver überaus schwierig auf, und dampft man es mit einem Ueberschuss dieser Säure im Wasserbade zur Trockne, so erhält man eine weisse amorphe Masse, die in Wasser nur zum Theil löslich ist. Die so erhaltene sauer reagirende Lösung gibt nach dem Abdampfen an der Luft nach und nach gelblich gefärbte Krystalle. In Salzsäure ist das Pulver schwer löslich und dampft man es mit einem Ueberschuss dieser Säure im Wasserbade ein, so bräunt es sich an den Stellen, die trocken werden. Giesst man bevor die ganze Masse trocken geworden ist, die concentrirte Salzsäure vom Niederschlage vorsichtig ab, so ist derselbe schwer löslich

in Wasser. Leichter löst er sich beim Kochen und beim Erkalten scheidet sich die salzsaure Verbindung in kleinen farblosen Blättchen aus, die an der Luft nach und nach sich gelblich färben. Erhitzt man das Pulver in einer einseitig zugeschmolzenen Glasröhre, so schmilzt die Masse zu einer gelblichen Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur eine tief braune Farbe annimmt, wobei ein Theil sublimirt und sich in Gestalt gelblich gefärbter Krystalle wieder absetzt.

Vergleichen wir nun mit diesen angeführten Eigenschaften die des Piperins, so erhalten wir folgende Uebersicht:

Reagens.	Eingeschickte Substanz.	Piperin.
Conc. Schwefelsäure.	Die Säure nimmt eine hellgelbe Farbe an, die nach und nach in eine braune übergeht und zunimmt.	Augenblicklich roth-braun, später braun-schwarz und zuletzt grünlich.
Conc. Schwefelsäure mit Salpetersäure.	Wie im vorigen Versuch.	Gleich dunkel braun-roth, später dunkel grün-schwarz.
Schwefelsäure mit Molybdänsäure.	Erst farblos, nach und nach bräunlich und diese Farbe nimmt zu.	Wie im vorigen Versuch.
	Lösung der essigsauren Verbindung.	Lösung von essigsaurem Piperin.
Platinchlorid. Goldchlorid. Quecksilberchlorid. Gerbsäure.	Durchaus keine Fällung.	Goldchlorid einen gelben Niederschlag.
Nessler's Reagens.	Augenblicklich eine weissgelbliche Trübung, die zunimmt; zuletzt scheidet sich ein schmutzig grau-schwarzer Niederschlag aus.	Erst nach einigen Minuten färbt sich die Lösung gelblich.
	5 Tropfen der Lösung gaben nach dem Eindampfen an der Luft einen sehr deutlichen Rückstand, in dem einzelne Krystalle zu beobachten waren. Auf Zusatz von conc. Schwefelsäure gleich eine Farbenveränderung, später gelb und darauf bräunlich.	5 Tropfen gaben einen überaus unbedeutenden Rückstand, der auf Zusatz von conc. Schwefelsäure augenblicklich stark roth-braun gefärbt ward.

Reagens.	Eingeschickte Substanz.	Piperin.
Phosphor-Molybdänsäure.	Durchaus keine Reaction.	Augenblicklich eine Trübung, später ein flockiger Niederschlag von gelber Farbe, der im feuchten Zustande mit conc. Schwefelsäure versetzt, die oben angeführte Reaction gibt.
Aufgiessen auf conc. Schwefelsäure.	Farblos.	Auf der Scheidungsfläche gleich eine gelbe Farbe, die sich nach und nach der ganzen Lösung mittheilt.

Auf alle diese Reactions-Erscheinungen hin, konnte ich die eingeschickte Substanz nicht als Piperin anerkennen. Später brachte ich in Erfahrung, dass dieses Pulver aus England und zwar unter dem Namen von Piperin mitgebracht sein sollte, um als ausgezeichnetes Mittel gegen Wechselfieber gebraucht zu werden.

Ueber die Anwendung der Phosphor-Molybdänsäure zum Nachweis einiger Alkaloide.

In der Sitzung der kaiserlichen kaukasischen medicinischen Gesellschaft vom 13. Februar d. J. hielt ich einen kleinen Vortrag »über die Benutzung der Phosphor-Molybdänsäure bei einzelnen gerichtlichen Untersuchungen« aus dem ich hier Einiges mittheilen möchte.

Zuerst muss ich aber erwähnen, dass es jetzt gerade 25 Jahre her sind, dass ich mit dem Prof. Svanberg in seinem Laboratorium zu Stockholm über das Atomgewicht und über verschiedene Verbindungen der Molybdänsäure arbeitete. Wie bekannt fanden wir im Verlauf dieser Arbeit, dass molybdänsaures Ammoniak bei Gegenwart von Salpetersäure ein sehr gutes Reagens zur Entdeckung der kleinsten Spuren von Phosphorsäure sei. Dieses Reagens fand bald eine allgemeinere Anerkennung, doch zugleich wurde gezeigt, dass mit demselben auch die Gegenwart der Arsensäure und der Kieselsäure nachgewiesen werden könne. Später machte de Vry auf die Benutzung der Phosphor-Molybdänsäure zur Entdeckung von Ammoniak aufmerksam, doch erst durch die Arbeiten von Sonnenschein wurde die Brauchbarkeit dieses neuen Reagens ausgearbeitet. Hierbei ging Sonnenschein zuerst von einer

sorgfältigen Untersuchung des gelben Niederschlages aus und zeigte durch verschiedene Analysen, dass er folgende procentische Zusammensetzung hätte, nämlich:

Molybdänsäure . .	86
Phosphorsäure . .	3
Ammon und Wasser	11
	100.

Dieses Resultat führte zum Schluss, dass 2 der in dieser Verbindung vorkommenden Körper erforderlich sind, um den dritten Körper nachzuweisen, wobei die Empfindlichkeit der Reaction im umgekehrten Verhältniss zu den in der Verbindung enthaltenen Quantitäten stehen muss. Ferner, da es eine Reihe organischer Körper gibt, die als gepaarte Ammon-Verbindungen aufzufassen sind, so liess es sich a priori erwarten, dass auch diese mit der Phosphor-Molybdänsäure ähnliche Verbindungen geben mussten. Der Versuch bestätigte vollständig diese Annahme, wobei sich aber auch herausstellte, dass auch einige andere stickstoffhaltige organische Körper, wie Albumin, Leucin, in ähnlicher Weise gefällt werden.

Zu den gepaarten Ammon-Verbindungen gehören alle Alkaloide und darauf hin wurde die Phosphor-Molybdänsäure unter die schon so grosse Zahl von speciellen Reagentien für Alkaloide aufgenommen, so dass wir in verschiedenen Handbüchern der gerichtlichen Chemie die Reactions-Erscheinungen der einzelnen Alkaloide mit diesem Reagens aufgeführt finden. Diese Niederschläge besagen aber überaus wenig, denn mehr oder weniger sind sie einander sehr ähnlich oder wenn Unterschiede vorhanden, so sind sie immer zu unbedeutend, um auf dieselben hin einen bestimmten Schluss zu machen. Aus diesem Grunde finden wir denn auch dieses Reagens noch wenig in Anwendung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, denn selbst Sonnenschein führt dieses Reagens nicht umständlicher, nicht mit mehr Nachdruck ein.

Eine Erklärung hierfür können wir nur darin finden, dass das Verhalten der Phosphor-Molybdänsäure zu den verschiedenen Alkaloiden noch nicht eingehend genug untersucht worden ist. Zu diesem Schluss führten mich einige Untersuchungsfälle, bei welchen die Phosphor-Molybdänsäure mit grösstem Vortheil benutzt werden konnte und diese veranlassten mich in der Folge noch einige weitere Versuche auszuführen, auf die ich hier jetzt specieller eingehen möchte.

Brucin und Strychnin.

Eine spiritushaltige Flüssigkeit, der höchst wahrscheinlich ein Auszug von Krähenaugen (Nuces vomicae) zugesetzt gewesen war, sollte auf das Vorkommen des Alkaloids Brucin und Strychnin geprüft werden, um hierdurch die Richtigkeit der Annahme aufs Unzweideutigste zu bestätigen.

In dieser Absicht wurde ein Theil der Flüssigkeit im Wasserbade so lange abgedampft, bis aller Spiritus verdunstet war. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und darauf die Lösung mit Phosphor-Molybdänsäure gefällt, wobei sich ein voluminöser schmutzig gelber Niederschlag einstellte, während die überstehende Lösung eine dunkelblaue Farbe zeigte.

Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen.

Behandelt man nun einen kleinen Theil des feuchten Niederschlags mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich, selbst bei Spuren des Niederschlages, die Säure roth, welche Farbe ziemlich rasch in eine gelbe übergeht, somit die deutlichste Reaction für Brucin.

Versetzt man die saure schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit Schwefelammonium, so bildet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ein dunkelbrauner Niederschlag, während die Lösung eine violette Farbe zeigt.

Beide Reactionen beweisen die Gegenwart von Brucin. Zur Entdeckung von Strychnin besitzen wir eine andere überaus charakteristische Reactions-Erscheinung, nämlich die Färbung der schwefelsauren Lösung mit chromsaurem Kali, doch soll diese Reaction bei gleichzeitigem Vorhandensein von Brucin nicht eintreten. Setzte ich deswegen zur gelben Lösung des Niederschlages in conc. Schwefelsäure einen kleinen Krystall von chromsaurem Kali, so trat die bekannte Farbenerscheinung durchaus nicht ein.

Als Gegenversuch wurde eine Lösung von Strychnin durch Phosphor-Molybdänsäure gefällt. Der schmutzig gelbe Niederschlag gibt mit conc. Schwefelsäure eine gelbe Lösung und setzt man dieser einen kleinen Krystall von chromsaurem Kali hinzu, so tritt augenblicklich die Reaction ein.

Phosphormolybdänsaures Strychnin stellt nach dem Trocknen an der Luft eine hellgelbe amorphe Masse dar, die sich in conc. Schwefelsäure nach und nach auflöst, und zwar mit einer violetten Farbe. Diese Farbenerscheinung tritt auch schneller ein, wenn man die Masse etwas erwärmt, doch tritt dabei nur eine hell-rosa Farbe auf. Setzt man zu

einer solchen Lösung nach dem vollständigen Erkalten ein kleines Körnchen von chromsaurem Kali, so tritt augenblicklich die bekannte Reaction auf.

Trocknes phosphormolybdänsaures Strychnin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Kalilösung mit gelber Farbe auf. Diese Lösung gibt nach dem freiwilligen Abdampfen an der Luft einen hellgelben Rückstand, der sowohl mit conc. Schwefelsäure, als auch später mit chromsaurem Kali die angeführten Reactionen gibt.

Colchicin.

Fällt man in gleicher Weise eine Flüssigkeit, der man etwas Colchicumwein zugesetzt hat, so erhält man einen orangegefärbten Niederschlag. Dieser Niederschlag löst sich im nassen Zustande in concentrirter Salpetersäure auf, wobei die bekannte violette Färbung hervortritt, die noch deutlicher auf Zusatz von conc. Schwefelsäure wird. Diese Farbenerscheinungen sind rasch vorübergehend; schliesslich tritt eine schmutzig bläuliche Farbe auf. Gibt man zur Lösung Wasser, so färbt sie sich hellgelb und setzt man darauf Aetzkalilösung bis zur alkalischen Reaction hinzu, so färbt sich die Lösung roth.

Das phosphormolybdänsaure Colchicin stellt nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel grünlich braune Masse dar, die sich in Aetzkali mit gelber Farbe auflöst, während blaues Molybdänoxyd sich ausscheidet. Nach dem Abdampfen an der Luft erhält man einen dunkelbraunen Rückstand, der sich in conc. Schwefelsäure erst mit einer schmutzigen, dann gelben Farbe auflöst. Auf Zusatz von Kalilösung tritt wieder die bekannte Reaction ein.

Die trockne Verbindung löst sich in conc. Salpetersäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von conc. Schwefelsäure ins röthliche übergeht. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit der Masse eine dunkelblaue Lösung, die beim Erwärmen in eine braune übergeht. Diese Lösungen in Säuren nehmen auf Zusatz eines Ueberschusses von Kalilösung eine rothe Färbung an.

Daturin.

Es lag der Fall vor, in schon gebrauchten Samen von Datura Stramonium noch die Gegenwart des Alkaloides nachzuweisen.

Hierzu wurde ein Theil der eingeschickten Samen zweimal mit schwefelsäurehaltigem Wasser in der Wärme ausgezogen. Die so erhaltenen gelblich gefärbten Auszüge wurden etwas eingedampft und darauf mit Phosphor-Molybdänsäure gefällt, wobei sich ein voluminöser brauner Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag auf einem Filter

gesammelt und ausgewaschen, gibt bei bekannter Behandlung mit conc. Schwefelsäure und chromsaurem Kali beim Erwärmen den charakteristischen Geruch der Blüthen von Spiraea ulmaria.

Morphin.

Es lag ein dunkelbrauner Spiritusauszug vor, in dem man die Gegenwart von Opium vermuthete. Der Beleg für die Richtigkeit einer solchen Annahme konnte nur durch den bestimmten Nachweis von Morphin geliefert werden. Hierzu wurde ein Theil der spirituösen Lösung mit dem gleichen Volum Wasser vermischt, wobei durchaus keine Färbung eintrat, dann so lange erwärmt bis aller Spiritus verflüchtigt war. Die rückständige Lösung wurde mit Phosphor-Molybdänsäure gefällt, wodurch ein voluminöser flockiger Niederschlag von gelblich-brauner Farbe sich einstellte, der erst durch Abstehenlassen ausgewaschen und schliesslich auf einem Filter gesammelt wurde.

Eine kleine Quantität dieses frischen Niederschlages wurde in einer Porcellanschale mit conc. Schwefelsäure behandelt, wobei sich augenblicklich eine dunkelblaue Lösung bildete. Beim Erwärmen ging die Farbe in eine dunkelbraune über. Nach vollständigem Erkalten der Säure wurde ein Tropfen conc. Salpetersäure hinzugegeben, wodurch die Färbung gleich heller wurde und in eine dunkel-roth-braune überging, die erst überaus langsam etwas heller wurde. Dieses ist genau dieselbe Farbenerscheinung, die man bei gleicher Behandlung mit essigsaurem Morphin oder mit reinem phosphormolybdänsaurem Morphin beobachten kann. Wurde ferner ein anderer Theil des Niederschlags in bekannter Weise mit Wasser, Jodsäure, Chloroform geschüttelt, so trat sehr schnell die bekannte Jodreaction ein.

Beide aufgeführten Reactionen sind so charakteristisch für das Vorhandensein von Morphium, dass darauf hin der Schluss für die Gegenwart conc. Opiumauszuges in der eingeschickten Lösung gesichert war.

An die beiden bekannten Reactions-Erscheinungen reiht sich noch ein besonderes Verhalten des phosphormolybdänsauren Morphins an. Behandelt man nämlich diese Verbindung, einerlei ob im feuchten Zustande, oder nach dem vollständigen Austrocknen, mit einigen Tropfen einer Kalilösung in einer Porcellanschale, so färbt sich die Lösung augenblicklich mehr oder weniger intensiv blau. Diese Farbe verändert sich aber überaus rasch, geht in eine bräunliche und dann in eine orange über, die sich durch Beständigkeit auszeichnet. Zur Hervorrufung dieser Reaction sind nur Spuren des Niederschlages erforderlich. Hat man in

einem Porcellanschälchen den auf Morphin zu prüfenden Niederschlag und lässt über denselben die Kalilösung hinfliessen, so bildet sich von dem Niederschlag aus ein Flüssigkeitsstreifen, der an den Rändern blau, im Innern aber die deutlichste orange Farbe zeigt.

Lässt man derartige mit Kali behandelte Lösungen an der Luft stehen, so nimmt die Farbe durchaus nicht ab, sondern sie tritt bei dem langsamen Abdampfen noch deutlicher hervor und bei gehöriger Concentration bilden sich in der Flüssigkeit orange gefärbte Tropfen, die unter dem Mikroskop betrachtet werden können. Es können also auf diese Weise selbst noch Spuren Morphins entdeckt werden.

Zur weiteren Prüfung dieser Reaction wurde folgender Versuch ausgeführt.

Zwei Lösungen von schwefelsaurem Chinin in schwefelsäurehaltigem Wasser (0,5 Grm. Chininsalz in 20 CC. Wasser) wurden bereitet. Zu einer Lösung wurden 0,06 Grm. essigsaures Morphin gegeben und dann beide Lösungen durch Phosphor-Molybdänsäure gefällt, wobei sich augenblicklich ein voluminöser gelber flockiger Niederschlag einstellte. Diese Niederschläge wurden getrennt gesammelt, mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen und darauf mit beiden parallele Reactions-Versuche ausgeführt, die wir hier, wie in den früheren Fällen, nebeneinander hinstellen.

Reagens.	Phosphor-molybdänsaures Chinin und Morphin.	Phosphor-molybdänsaures Chinin.
Farbe.	Hell gelb.	Hell gelb.
Schwefelsäure.	Intensiv blau, beim Erwärmen bräunlich, auf Zusatz von conc. Salpetersäure wird die Farbe heller und geht in eine röthlich-gelbe über. Durch Uebersättigen mit Kalilösung bis zur alkalischen Reaction nimmt die Lösung eine dunkel rothbraune Färbung an.	Grünlich, dann blau, später grünlich-gelb. Beim Erwärmen sehr hell gelblich. Auf Zusatz von Salpetersäure keine Veränderung, ebenso nach dem Uebersättigen mit Kalilösung.
Kalilösung.	Erst färbte sich die Probe dunkel blau, dann bräunlich uud schliesslich trat die charakteristische Morphinreaction aufs deutlichste hervor.	Ueberaus schwach gelblich gefärbte Lösung unter Ausscheidung von weissem Chinin.

Schliesse ich hiermit meine Reihe von Versuchen über die Anwendung der Phosphor-Molybdänsäure bei einzelnen Fällen gerichtlich-chemischer Untersuchungen, so belegen dieselben immerhin schon, dass man diesem Reagens eine grössere Bedeutung zuschreiben muss und dass es wünschenswerth wäre, dass diese Untersuchungen ausführlicher durchgearbeitet würden.

Tiflis, 2. März 1873.

Ueber das Verhalten des Chlorsilbers zu concentrirter Schwefelsäure und zu Eisenchloridlösung.

Von

A. Sauer.

In der chemischen Literatur ist die Angabe, dass Chlorsilber von concentrirter Schwefelsäure nicht oder doch nur sehr wenig angegriffen werde, eine sehr verbreitete *). Dieser Angabe muss ich sehr entschieden widersprechen.

Wenn man gefälltes ausgewaschenes Chlorsilber oder krystallisirtes oder auch geschmolzenes Chlorsilber mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit in einem bedeckten Porcellanschälchen erhitzt, so zersetzt und löst sich das Chlorsilber ganz vollständig unter Entweichen von Chlorwasserstoff. Das gefällte wird am leichtesten zersetzt. **)

Bei einer Erzanalyse (Bleiglanz nnd Zinkblende) wollte ich behufs der Bestimmung des Silbers dasselbe mit Salzsäure ausfällen, bekam auch eine Opalisirung von Chlorsilber, welche jedoch beim Erwärmen nach kurzer Zeit wieder verschwand und auch beim Erkalten nicht wieder erschien.

Ich schrieb dies den in ziemlicher Menge vorhandenen Eisensalzen und namentlich gebildetem Eisenchlorid zu und wiederholte den Versuch

---

*) Vergl. z. B. Graham-Otto's Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. 2, Abth. 3, S. 828.

**) Es ist zu bemerken, dass schon A. Vogel angegeben hat, siedendes Vitriolöl löse Chlorsilber langsam, unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd, — auch löse sich ein Theil des Chlorsilbers unzersetzt und scheide sich beim Erkalten wieder ab, vergl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4 Aufl. 3, 620. Die Red.

mit schwefelsaurem, salpetersaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid, indem ich zu den salzsäurehaltigen Lösungen einen Tropfen ganz verdünnter Silberlösung setzte.

Es entstand bei allen eine Trübung, welche bei Anwendung von Eisenchlorid jedoch bald wieder beim Erwärmen verschwand.

Nach fortgesetztem Zutröpfeln von Silberlösung, bis die Trübung auf die Dauer blieb, liess ich absitzen und filtrirte nach einiger Zeit.

Aus dem absolut klaren Filtrat fällte ich das Eisen mit Ammon und filtrirte. Das ammoniakalische Filtrat trübte sich beim Ansäuern mit Salpetersäure sofort durch ausgeschiedenes Chlorsilber.

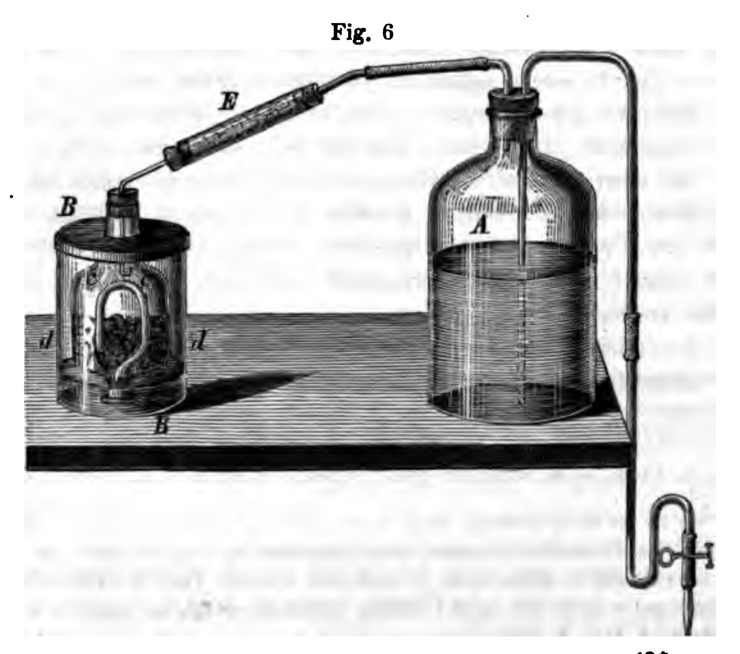
Dadurch ist die Löslichkeit des Chlorsilbers in Eisenchlorid ausser alle Frage gestellt und ist auf diesen Umstand bei Silberbestimmungen entschieden Rücksicht zu nehmen.

Eine neue Verwendung der Kempf'schen Waschflasche.

Von

A. Sauer.

Fig. 6



Schon seit einiger Zeit bediene ich mich eines Kohlensäureapparates zur Abhaltung der Luft bei der Aufbewahrung der Zinnchlorürlösung, bei welchem die Kempf'sche Waschflasche in Anwendung kommt.

Der Apparat ist in Fig. 6 abgebildet. A ist die Zinnchlorür enthaltende Flasche, B B der Kohlensäureapparat, C die Kempf'sche Waschflasche, welche Marmorstücke und d d ein Batterieglas, welches Salzsäure enthält, E ist ein Chlorcalciumrohr.

Lässt man Zinnchlorür aus der Flasche A fliessen, so steigt die Salzsäure in die Kempf'sche Waschflasche, es entwickelt sich Kohlensäure, welche anstatt Luft in die Flasche A gelangt.

Nachtrag zu dem Aufsatz „eine Schwefelbestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit" auf p. 32 dieses Jahrgangs.

Briefliche Mittheilung von

A. Sauer.

Anbei übersende ich noch einige Beleganalysen zu meiner Schwefelbestimmungsmethode:

Substanz.		Angewandte Menge. Grm.	Procente flüchtigen Schwefels.	Procente Schwefel in der Asche.	Summa des Schwefels.
Braunkohle	I. a.	0,8507	0,1403	0,2504	0,3907
	I. b.	0,9426	0,1339	0,2552	0,3891
	II. a.	0,8530	0,2092	0,2620	0,4712
	II. b.	0,7935	0,2171	0,2456	0,4627
Coaks	I. a.	0,9869	0,806	0,132	0,938
	I. b.	0,8445	0.893	0,105	0,998
Ausgenutzte Gasreinigungsmasse (Raseneisenstein)					
	I. a.	0,3032	27,57	—	—
	I. b.	0,3415	27,49	—	—

Im Roheisen lässt sich der Schwefel nach meiner Methode nicht bestimmen, da dasselbe beim Glühen im Sauerstoffstrom zusammenbackt und dadurch eine weitere Verbrennung des Eisens verhindert wird.

Bei der Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen, Braunkohlen und dergleichen Substanzen wende ich nicht mehr Kohlensäure, sondern einfach Luft an, da sich bei genügender Vorsicht kein explosives Gasgemisch bildet; bei Schwefelkohlenstoff und Leuchtgas jedoch ist es durchaus nothwendig, Kohlensäure anzuwenden. Ferner bediene ich mich jetzt zur Absorption der übergehenden Bromdämpfe, sowie der sicheren Absorption der schwefligen Säure, eines zweiten Kugel-U-Rohres, welches sehr verdünnte Salzsäure enthält; diese löst das übergehende Brom mit grosser Leichtigkeit, und man kann, wenn der Inhalt des letzten U-Rohres keine Schwefelsäure enthält, die Bromsalzsäure wieder verwenden.

Apparat zu quantitativen Fettbestimmungen.

Von

E. Simon,

Assistent an der agricultur-chemischen Versuchsstation zu Gembloux in Belgien.

Die mannichfachen Uebelstände, die das bisherige Verfahren der Fettbestimmung an sich hat, und der grosse Zeitverlust, sowie Verlust an Aether oder Schwefelkohlenstoff bewogen mich einen Apparat zusammenzustellen, der diese Uebelstände vermeidet. Im Interesse aller derer, die viel mit Fettbestimmungen zu thun haben, wie dies vorzüglich an den landwirthschaftlichen Versuchsstationen der Fall ist, gebe ich die Beschreibung dieses so einfachen Apparates, dessen Güte ich durch wiederholte Versuche erprobt habe.

Der Apparat besteht aus dem Kolben A (Fig. 7), durch dessen doppelt durchbohrten Kork eine aufrechtstehende unten schräg abgeschliffene Glasröhre geht, welche von dem aufrechtstehenden Kühler C umgeben ist. Durch die zweite Durchbohrung geht die zweimal gebogene Röhre b, deren einer Schenkel bis auf den Boden des Kolbens A reicht. Das Ende a dieses Schenkels bildet eine Art Filter, welches man in der Weise herstellt, dass man ein Stück Flanell oder feine Leinwand über die Oeffnung der Röhre spannt, einen einfach durchbohrten Kork ein wenig darüber schiebt, wie Fig. 8 dies zeigt, den bleibenden Raum mit gezupfter Watte ausfüllt und alsdann ein zweites Stück Flanell über den Kork spannt. Durch diese einfache Filtrirvorrichtung werden selbst die feinsten in einer Flüssigkeit suspendirten Theilchen zurückgehalten. Das

Fig. 7.

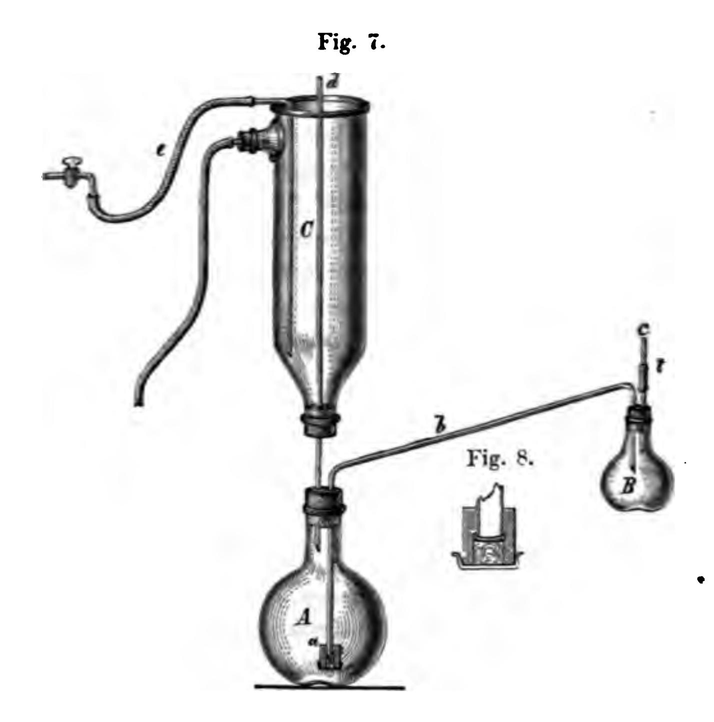


Fig. 8.

Rohr b steigt mässig schräg an und trägt an seinem Ende das tarirte Kölbchen B, durch dessen Kork ein zweites Röhrenstück c reicht, welches oben verschlossen ist, jedoch aus 2 aufeinander geschliffenen Hälften besteht, die durch einen Kork zusammengehalten werden.

Man bringt in den Kolben A die zu extrahirende Substanz nebst Aether oder Schwefelkohlenstoff, erhitzt im Wasserbade mittelst einer Spirituslampe und lässt durch den mit einer Wasserleitung in Verbindung stehenden Kautschukschlauch e einen beständigen Wasserstrom den Kühler passiren. Nach Verlauf einer halben Stunde schliesst man die Röhre d nach Art der Chlorcalciumröhren, unterbricht den Wasserzufluss, lässt den Kautschukschlauch e zugleich als Heber wirken und öffnet die Röhre c. In dem Maasse als das Wasser aus dem Kühler durch e abfliesst und die Condensation des Aethers dadurch verringert wird, steigt — verursacht durch die Tension des Aetherdampfes — der mit Fett gesättigte Aether im Rohre b empor und fliesst nach B über. Man schliesst jetzt die Röhre c, öffnet die Röhre d, stellt den Wasserzufluss im Kühler wieder her und destillirt nach A zurück. Man wiederholt die Operation

noch zweimal, worauf die Extraction vollständig ist, so dass schon die dritte Operation zum Waschen des Kolbens A und der Röhre b dient.

Für eine grössere Reihe von Fettbestimmungen empfiehlt es sich zu diesem Apparat 2 Ballons wie A und mindestens 3 Kölbchen wie B von gleicher Oeffnung zu suchen. Alsdann hat man nur nöthig nach Beendigung einer Extraction den Ballon A durch einen neuen mit frischer Probe zu ersetzen und den Aether von B nach A überzudestilliren, worauf man auch den Ballon B durch einen neuen tarirten ersetzt. Auf diese Weise wird es möglich im Laufe eines Tages 4 quantitative Fettbestimmungen ohne Mühe und mit nur ungefähr 300 CC. Aether etc. auszuführen.

Verbesserte Geräthe zu Arbeiten auf dem Gebiete der quantitativen chemischen Analyse etc.

Briefliche Mittheilung von

A. Gawalovski,

Fabrik- und Agriculturchemiker in Ungar. Ostra.

Fig. 9.



Die bei quantitativen chemischen Untersuchungen oft vorkommende Operation des raschen Verdampfens von Filtraten oder auch das Eindampfen bei quantitativen Wasseranalysen, erleidet immer eine Verzögerung u. s. w. dadurch, dass das Eindampfen zur Verhütung von Verspritzungsverlusten stets nur so weit gesteigert werden darf, bis eine Verspritzung durch Sieden zu befürchten ist.

Ich wende zu dieser Operation folgenden einfachen Apparat an, der mir gestattet, rasch im Sieden und mit entsprechender Dampfableitung zu verdunsten.

In einem weithalsigen Glasballon wird ein Trichterrohr mit Condensationskugel verkehrt an starken Platindrähten entsprechend aufgehängt (siehe Fig. 9). Das Rohr ist bei a verlängert und ragt noch 2—3 Decimeter über die Sicherheitskugel hinaus. Es ist einleuchtend, dass durch entstehenden Luftzug, wie selber in der Zeichnung durch Pfeile versinn-

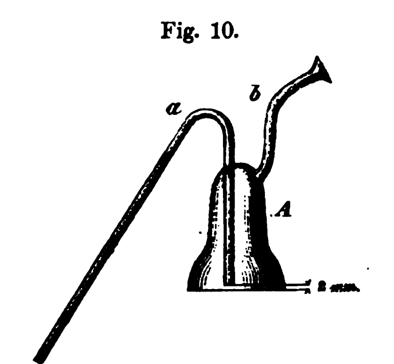
licht ist, die Wasserdämpfe constant weggeführt werden, aber auch bei raschem Kochen ein Verspritzen nicht möglich ist, indem allfällige Verluste im Trichter aufgefangen werden und höchstens bis in die Sicherheitskugel fortgerissen, von da jedoch wieder in Gestalt von Condensationstropfen retournirt werden.

Statt der kostspieligen Platinabefestigung des Trichters kann derselbe auch einfach in einen Retortenhalter gespannt werden, und kann man in diesem Falle die Verlängerung a noch über 3 Decimeter ausdehnen, ohne dass der Stabilität Eintrag geschieht.

Sodann erlaube ich mir noch einen Sicherheitsheber anzuführen, wie ich ihn zum Abziehen der klaren Flüssigkeit von Sedimenten, oder zum Ueberheben von Dämpfe entwickelnden Flüssigkeiten, als Ammon, Säuren u. s. w. benütze.

Derselbe ist in nebenstehender Figur versinnlicht.

Fig. 10.



Der Heber besteht aus dem lilienförmigen Glase A, das eine bei der Mündung kropfförmig erweiterte Eprouvette vorstellen kann, und hat das Heberrohr a derart im Boden eingeblasen, dass dasselbe mit dem kürzeren Arme nicht ganz bis zur Linie der Oeffnung von A reicht, sondern (siehe Fig. 10) etwa 2^{mm} fehlen.

Ferner ist im Boden von A das Blasrohr b eingesetzt. Man wendet den Heber einfach in der Weise an, dass man A in die klare Flüssigkeit eintaucht und zugleich b mit dem Finger schliesst; durch Compression der Luft in A wird das zu hebende Medium sogleich über das Knie von a gedrückt und der Heber spielt. Sollte dies das erstemal nicht gelungen sein, so bläst man nur gelinde bei b Luft ein und a beginnt zu saugen.

Dieser Druckheber hat der Saugvorrichtung gegenüber den Vortheil, dass man durch keine ätzenden Dämpfe belästigt wird, die bei Säurehebungen oft, trotz Sicherheitsrohr, das Email der Zähne, abgesehen von entstehendem schlechtem Geschmack im Munde, angreifen.

Ueber die Bestimmung des Chlors bei Gegenwart von schwefliger Säure.

Briefliche Mittheilung von

R. Messel.

Bei maassanalytischen Bestimmungen des Chlor- resp. Salzsäuregehaltes in den Schornsteingasen von Sodafabriken fand ich, dass das Chlor bei Gegenwart von schwefliger Säure nach der Mohr'schen Methode nicht bestimmt werden kann (d. h. in neutraler Lösung, wobei das chromsaure Kali als Indicator dient).

Sind nur noch kleine Mengen schwefliger Säure in Lösung, so tritt allerdings eine rothe Färbung vom chromsaurem Silberoxyd auf, die aber nach und nach wieder verschwindet. Die Endreaction erfolgt erst, nachdem sämmtliche schweflige Säure als schwefligsaures Silberoxyd ausgefällt ist.

Man wird in solchen Fällen daher am Besten thun sich der Gay-Lussac'schen Chlorbestimmungs-Methode zu bedienen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Zur Bestimmung der Korndichtigkeit des Schiesspulvers.

Von

Dr. E. Luck.

Prof. Heeren veröffentlichte s. Z. in den Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover (1866 pag. 168—178) eine Abhandlung über die Bestimmung der s. g. Korndichtigkeit oder des relativen spec. Gew. des Schiesspulvers.

Nachdem er in derselben zuerst die Mängel und Ungenauigkeiten der seither zu diesem Zwecke in Anwendung gebrachten Methoden besprochen, gibt er eine neue, beziehungsweise zwei Methoden, welche er Sättigungsmethoden nennt.

In wie weit beide Methoden von einander abweichen, wird später besprochen werden. Gemeinsam haben beide Methoden, dass die getrock-

nete und abgewogene Pulverprobe mit absolutem Alkohol zur Vertreibung der Luft aus dem Pulver behandelt, und dann das Gewicht des so durchtränkten Pulvers, beziehungsweise die Gewichtszunahme desselben, d. h. das Gewicht des eingedrungenen Alkohols bestimmt wird.

Die Art und Weise, wie das abgewogene Pulver mit absolutem Alkohol durchtränkt und darauf zur Wägung vorbereitet wird, beschreibt Heeren folgendermaassen:

Man bringt das getrocknete und gewogene Pulver in ein beliebiges Gefäss, übergiesst mit absolutem Alkohol, so dass es ganz davon bedeckt ist, bringt das Ganze unter den Recipienten einer Luftpumpe und setzt das Auspumpen der Luft so lange fort, als noch Bläschen aus den Körnern entweichen. Nach Beendigung dieser Operation überlässt man das Pulver, noch mit Alkohol überdeckt, eine Stunde lang sich selbst, um demselben die nöthige Zeit zu gönnen in die feinsten Poren einzuziehen. In Ermangelung einer Luftpumpe kann man nach Heeren das Pulver auch 24 Stunden mit Alkohol bedeckt sich selbst überlassen, indem während dieser Zeit alle Luft von selbst entweichen soll, — doch gibt derselbe zuletzt der Anwendung der Luftpumpe den Vorzug.

Man schüttet, wenn man annehmen kann, dass der Tränkungsprocess des Pulvers vollendet sei, nun den überschüssigen Alkohol vom Pulver ab, bringt Letzteres auf eine mehrfache Lage von Filtrirpapier, schiebt es mittelst eines Messers hin und her bis es grösstentheils abgetrocknet ist, schüttet es dann schnell in einen kleinen mit Glasplatte oder Glasstopfen verschlossenen und vorher gewogenen Glascylinder, steckt in denselben einen breiten Streifen von gut saugendem Filtrirpapier und schüttelt so lange, bis die Pulverkörner den oberflächlich anhängenden Alkohol an das Papier abgegeben haben, also trocken erscheinen und nicht mehr an der Glaswandung hängen bleiben. Nöthigenfalls nimmt man den ersten Papierstreifen heraus und ersetzt ihn durch einen zweiten und dritten. Zuletzt wird der Cylinder mit Pulver gewogen, und da das Gewicht des leeren Cylinders vorher bestimmt worden, erfährt man das Gewicht des mit Alkohol durchtränkten Pulvers oder auch das Gewicht des eingedrungenen Alkohols für sich.

Nach diesen Vorausschickungen gibt nun Heeren zwei Methoden und dazu gehörige Berechnungsformeln an. Der Zweck dieser Zeilen ist nun der, die Richtigkeit und Anwendbarkeit derselben näher zu untersuchen, was mir um so nothwendiger erscheint, als Heeren nur eine kleine Fehlerquelle bei der abgekürzten Methode darin findet, dass der

Werth für g seiner Formel, der das absolute spec. Gew. der Pulvermasse (ohne Luftporen) darstellt, in Bezug auf verschiedene Pulverfabriken etwas schwankt (von 1,99 bis 2,03) und daher von ihm dafür als Mittel der Werth von 2 gesetzt wird. Im Uebrigen scheint Heeren beiden Methoden gleichen Werth und Anwendbarkeit beizulegen. Ich halte diese Besprechung umsomehr am Platze, als aus der Abhandlung von Heeren die eine Methode und Formel einseitig in das Handwörterbuch für Chemie, — dagegen die andere (abgekürzte) Methode in Muspratt's technische Chemie übergegangen ist. —

Besprechen wir zunächst die Methode I.

Man bestimmt nach derselben:

1) das Gewicht des mit absolutem Alkohol bis zur Marke gefüllten Pyknometers = a,

2) das absolute Gewicht des getrockneten Pulvers = b,

3) das Gewicht des mit absolutem Alkohol getränkten und oberflächlich abgetrockneten Pulvers = c,

4) das Gewicht des Pyknometers + getränktem Pulver + absolutem Alkohol bis zur Marke = d,

5) das spec. Gewicht des angewandten absoluten Alkohols = e und berechnet aus diesen Daten das relative spec. Gewicht oder die Korndichtigkeit x nach der Formel:

$$x = \frac{b\,e}{a + c - d}$$

dann ist die Korndichtigkeit x im Allgemeinen ausgedrückt durch $x = \frac{b\,e}{p}$; (1) wo p das Gewicht des Alkohols ist, der durch das Pulver und die in demselben enthaltene Luft verdrängt wird, während b und e die vorhin bezeichnete Bedeutung haben, und ist das Gewicht des mit Alkohol getränkten Pulvers = c, das Gewicht des Pyknometers + durchtränktem Pulver + absolutem Alkohol bis zur Marke = d, so ist d — c das Gewicht des Pyknometers sammt dem Alkohol, der durch das Pulver und den darin eingedrungenen Alkohol (der nach Annahme alle Luft ersetzt hat) nicht verdrängt ist; a — (d — c) ist dann offenbar das Gewicht des durch Pulver und Luft verdrängten Alkohols = p; setzt man diesen Ausdruck für p in die Ausgangsgleichung $x = \frac{b\,e}{p}$ ein, so er-

hält man (2) $x = \frac{b e}{a - (d - c)}$ und nach Auflösung der Klammer

(3) $x = \frac{b e}{a + c - d}$, wie die Formel von Heeren gegeben ist.

Um nun die Eigenschaften dieser Formel und ihre Verwendbarkeit näher zu prüfen, setze ich den in der Praxis sehr möglichen Fall, dass bei der Behandlung des Pulvers mit absolutem Alkohol noch ein Rest von Luft in den Poren des Pulvers zurückgeblieben, d. h. dass zu wenig Alkohol in die Pulverporen eingedrungen sei. Nehmen wir an, es seien n Gewichtstheile Alkohol weniger eingedrungen als im vorhergehenden Falle, so wird dann das mit Alkohol durchtränkte Pulver n Gewichtstheile weniger wiegen; wurde das Gewicht des vollständig durchtränkten Pulvers mit c ausgedrückt, so muss das Gewicht des nach unserer Annahme jetzt unvollständig durchtränkten Pulvers $c' = c - n$ sein. Das Gewicht des Pyknometers + dem unvollständig durchtränkten Pulver und dem darüberstehenden Alkohol, der das Pyknometer bis zur Marke erfüllt, wird dann aber ebenfalls um n Gewichtstheile geringer sein, es wird mit d' bezeichnet und gleich sein $d - n$. Setzt man nun in die Formel $x = \frac{b e}{a + c - d}$, in welcher a und b auch in dem zweiten Falle unverändert bleiben, für c' den in c ausgedrückten Werth und für d' den in d ausgedrückten Werth, so erhält man

(4) $x = \frac{b e}{a + c - n - (d - n)}$, oder nach Lösung der Klammer

$$(5)\ x = \frac{b e}{a + c - n - d + n.}$$

In letzterem Ausdrucke heben sich + n und — n gegenseitig auf und es bleibt dann noch: $x = \frac{b e}{a + c - d}$ (6), welche Formel genau mit der Formel (1) übereinstimmt.

Es geht hieraus deutlich hervor, dass diese Methode auch noch vollständig richtige Resultate selbst dann gibt, wenn noch ein Theil Luft in den Poren des Pulvers zurückgeblieben sein sollte, vorausgesetzt dass sich dieses Verhältniss nicht während des Versuchs durch weiter eindringenden Alkohol ändern sollte. — Es ist die Erkenntniss dieser Thatsache immerhin eine Beruhigung, da man aus dem Umstande, dass keine Luftbläschen mehr aus dem Pulver bei Behandlung mit Alkohol entweichen,

zwar schliessen kann, dass keine Luft mehr deplacirt wird, nicht aber mit Bestimmtheit, dass keine Luft mehr in den Pulverporen zurückgeblieben sei.

Untersuchen wir nun die Methode II, welche Heeren die abgekürzte nennt, zuerst für den Fall, dass bei der Behandlung des Alkohols mit Pulver alle Luft durch denselben verdrängt worden sei, und dann unter der Voraussetzung, dass ein Bruchtheil der in den Poren enthaltenen Luft darin zurückgeblieben sei.

Die Methode II verlangt die Kenntniss:

1) der Massendichtigkeit des Pulvers (dem spec. Gew. der Pulversubstanz), welche im Mittel zu 2 gesetzt und mit g bezeichnet wird,

2) des Gewichtes des trocknen Pulvers $= b$,

3) der Gewichtszunahme dieses Pulvers nach dem Durchtränken mit absolutem Alkohol (unter Beihülfe der Luftpumpe) $= f$,

4) des spec. Gewichtes des Alkohols $= e$.

Aus diesen Daten findet man nach Heeren die Korndichtigkeit x des Pulvers mittelst der Formel:

$$x = \frac{g \cdot e \cdot b}{be + gf},$$

Diese Formel ergibt sich aus folgenden Reflexionen. Das Volum der in den Poren des Pulvers enthaltenen Luft ist unter der Annahme, dass dieselbe vollständig durch den Alkohol verdrängt wird, gleich dem Volum v' dieses Letzteren. Das Gewicht desselben (f) ist aber gleich seinem Volum multiplicirt mit seinem spec. Gew. Nennen wir dieses e, so ist $f = v' \cdot e$, folglich $v' = \frac{f}{e}$.

Die Luft, welche in den Pulverporen enthalten ist, vermehrt das Volum v der wirklichen Pulvermasse um ihr eigenes, es ist also das Volum, das man bei der Bestimmung der Korndichtigkeit in Anwendung zu bringen hat (das Volum der dichten Pulvermasse sammt dem Volum der darin enthaltenen Luft) $= v + v'$, oder da wir vorhin $v' = \frac{f}{e}$ gefunden haben, $= v + \frac{f}{e}$.

Da nun b das absolute Gewicht des Pulvers ist, so gilt (unter Vernachlässigung des absoluten Gewichtes der in den Poren der Pulvermasse

befindlichen Luft) die Gleichung (1) $b = v \cdot g$, wo v das Volum der festen Pulvermasse, g aber ihr zu 2 angenommenes absolutes spec. Gewicht ist. Nennt man das zu suchende relative spec. Gewicht x, so ist für das lufthaltige Pulver

$$b = \left(v + \frac{f}{e}\right) x \qquad (2),$$

aus (1) folgt nun $v = \frac{b}{g}$. Substituirt man letzteren Werth in die Gleichung (2), so erhält man:

$$(3) \qquad b = \left(\frac{b}{g} + \frac{f}{e}\right) x \text{ oder } b = \left(\frac{be + gf}{ge}\right) x \text{ und daraus}$$

$$(4) \qquad x = \frac{g \cdot e \cdot b}{be + gf},$$ wie die Heeren'sche Formel besagt.

Bei Annahme einer vollständigen Verdrängung der Luft durch den Alkohol wird demnach die Formel, die Heeren für die abgekürzte Methode gibt, richtige Resultate geben.

Setzen wir aber den Fall, dass noch etwas Luft nach der Behandlung des Pulvers mit Alkohol geblieben sei.

Die Gewichtszunahme des Pulvers beim Tränken mit Alkohol, die wir jetzt f' nennen, wird kleiner sein als f im vorhergehenden Fall. Nehmen wir an, es seien jetzt n Gewichtstheile Alkohol weniger eingedrungen, so wird $f' = f - n$ gesetzt werden müssen. Setzt man in unsere Formel (4) für f, f' oder vielmehr dessen Werth (in f ausgedrückt) nämlich $f - n$, so erhält man

$$(5) \qquad x' = \frac{geb}{be + g(f - n)}.$$

Vergleicht man die Formeln 4 und 5, so sieht man, dass dieselben gleichen Zähler haben. Dagegen ist der Nenner für x' kleiner als der für x, woraus folgt, dass x' grösser sein wird als x, und zwar um so mehr je grösser der Werth von n ist, d. h. je mehr Luft in den Poren zurückgeblieben oder je geringer die Gewichtszunahme des Pulvers in Folge des eingedrungenen Alkohols ist.

Mit einem Worte, die abgekürzte Methode von Heeren (II) liefert richtige Resultate nur dann, wenn sämmtliche Luft durch Alkohol verdrängt ist, im anderen Falle sind ihre Resultate zu hoch, dagegen gibt die erst besprochene Methode I in allen Fällen richtige Resultate.

Der praktische Nutzen, welcher der s. g. abgekürzten Methode zuerkannt werden kann, besteht übrigens nur in der Ersparung einer Gewichtsbestimmung und der Entbehrlichkeit eines Pyknometers, — Bequemlichkeiten, die zu theuer durch die geringe Sicherheit der Resultate erkauft werden müssen.

Zur Chrombestimmung im Chromeisenstein.

Von

Francis C. Phillips.

Nach Al. Mitscherlich *) lassen sich die meisten schwerzerlegbaren Mineralien dadurch leicht zersetzen und in Lösung bringen, dass sie mit Schwefelsäure in geschlossenen Glasröhren erhitzt werden.

Zur Anwendung dieser Methode bei der Analyse von Chromeisenstein wurden folgende Versuche angestellt, um zu ermitteln, bei welcher Concentration der Schwefelsäure die Zersetzung am besten gelingt.

Es wurde bei jedem Versuche $^1/_2$ Gramm fein gepulverter Chromeisenstein mit 8 CC. der respectiven Schwefelsäure in ein unten geschlossenes, oben ausgezogenes Glasrohr gebracht, welches nach dem Zuschmelzen der ausgezogenen Spitze in einem Paraffinbad bei 250^0 bis 300^0 C. erhitzt wurde.

Spec. Gewicht der angewandten Schwefelsäure:	
1,66	Nach 36 Stunden war die Zersetzung sehr unvollständig. Die dickflüssige Masse wurde nach dem Erkalten fest.
1,50	Nach 24 Stunden blieb noch ein schwarzer Rückstand.
1,34	Nach 10 Stunden war alles in Lösung übergegangen.
1,20	Nach 24 Stunden war die Flüssigkeit nur schwach grünlich gefärbt.

*) Diese Zeitschr. 1, 54.

Hieraus ergibt sich, dass man mit Schwefelsäure von 1,34 spec. Gewicht die günstigsten Resultate erhält.

Es handelt sich jetzt darum, das Chromoxyd in der stark sauren Lösung zu bestimmen.

Wird eine Chromoxydsalzlösung mit überschüssigem kohlensaurem Natron versetzt und dann unter Umschütteln Bromwasser tropfenweise hinzugefügt, so geht das Chrom als chromsaures Natron in Lösung über. (Gibbs hat schon die Anwendung von Chlor oder Brom empfohlen zur Trennung des Chromoxyds von den Oxyden der dritten und vierten Gruppe in alkalischer Lösung oder bei Anwesenheit von essigsaurem Natron. *)

Eine Anzahl von Versuchen zeigte mir, dass die Trennung des Chroms von Zink, Mangan, Eisen und Thonerde durch Brom eine vollständige sei, und vier quantitative Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

1,9790 Grm. geschmolzenes saures chromsaures Kali wurden in 250 CC. Wasser gelöst. 50 CC. enthielten also eine 0,2050 Grm. Chromoxyd entsprechende Menge Chrom. 50 CC. dieser Lösung nach Zusatz von 0,2 Grm. Eisenoxyd in Salzsäure aufgelöst, wurden bis zu 250 CC. verdünnt, 12 Grm. Glaubersalz hinzugesetzt, mit kohlensaurem Natron gefällt und bei 80° bis 90° das Chromoxyd durch Bromwasser in Chromsäure verwandelt. Nach dem Filtriren wurde die Chromsäure durch schweflige Säure reducirt und das Chromoxyd mit Ammon gefällt etc.

Gefunden Cr_2O_3 (1) 0,2054 Grm.
(2) 0,2049 «
Berechnet 0,2050. «

Derselbe Versuch wurde wiederholt bei Gegenwart von Thonerde, Eisenoxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul.

Spuren von Mangansäure und Eisensäure wurden durch Alkohol zersetzt und im Filtrate das Chrom wie zuvor bestimmt.

Gefunden (3) 0,2052 Grm.
(4) 0,2055 «
Berechnet 0,2050. «

Durch diese Methode können somit Zink, Mangan und Eisen leicht von Chrom getrennt werden.

Die Gegenwart von Thonerde erschwert die Reaction und erfordert, dass die Lösung stark verdünnt werde und dass sie nur einen kleinen

*) Diese Zeitschr. 3, 327.

Ueberschuss von kohlensaurem Natron enthält. Erst nach Bromzusatz wird die Lösung erhitzt, denn fügt man Bromwasser zu der heissen Lösung, so werden selbst bei längerem Erhitzen nur geringe Mengen des Chromoxyds in chromsaures Alkali übergeführt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Ueber technisch-chemische Gasanalyse.

(Fortsetzung der Winkler'schen Abhandlung aus Heft I. pag. 89.)

5. Sauerstoff.

Die volumetrische Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen erfolgt durch eine Auflösung von Pyrogallussäure*) in Kalihydrat, die man sich für jede Bestimmung besonders herstellt, indem man 1 bis 2 Grm. Pyrogallussäure in wenig Wasser löst und darauf ca. 100 CC. einer ziemlich concentrirten Aetzkalilauge zusetzt. Die Absorption geht anfänglich rasch von statten, verlangsamt sich aber gegen das Ende hin, so dass es empfehlenswerth ist, auch nach scheinbarer Beendigung derselben, die Flüssigkeit noch einige Minuten mit dem Gase in Berührung zu lassen und dabei die Röhre zuweilen zu wenden. Bevor man zur Ablesung schreiten kann, hat man das Zusammenfallen des sich bildenden braunen Schaumes abzuwarten. Der Zeitaufwand für eine Bestimmung beläuft sich auf ungefähr zehn Minuten.

Atmosphärische Luft wurde von Kohlensäure befreit, in feuchtem Zustande in die Apparate gefüllt und einerseits der Sauerstoff mit Pyrogallussäure, andererseits der Wassergehalt mit conc. Schwefelsäure gemessen. Der

---

*) In neuester Zeit haben Schützenberger und Girardin an Stelle der Pyrogallussäure eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron zur Bestimmung des freien Sauerstoffs empfohlen. Da mir die Details der betreffenden Abhandlung noch unbekannt sind, so beschränke ich mich auf die Bemerkung, dass das gewöhnliche käufliche unterschwefligsaure Natron sich wirkungslos gegen freien Sauerstoff verhielt.

Feuchtigkeitsgrad der angewendeten Luft bestimmte sich zu 2,10 Vol.-Proc.; die Absorption des Sauerstoffs führte auf folgende Zahlen:

108,7 CC. Luft erforderten

	feuchte Luft	trockne Luft
22,6 CC. Pyrogallussäurelösung	20,79 V.-P.	21,23 V.-P.
22,6 « «	20,79 «	21,23 «
22,2 « «	20,44 «	20,87 «

Knallgas, durch Elektrolyse dargestellt, enthielt 2,20 V.-P. Wasserdampf. 106,8 CC. erforderten:

	Knallgas, feucht	Knallgas, trocken
34,6 CC. Pyrogallussäurelösung	32,38 V.-P.	33,10 V-P.
35,0 « «	32,77 «	33,50 «

Sind in einem sauerstoffhaltigen Gasgemenge noch irgend welche Gase vorhanden, die von alkalischen Flüssigkeiten aufgenommen werden, so gelangen diese unter dem Einfluss des pyrogallussauren Kalis selbstverständlich ebenfalls zur Absorption. Dies ist, um ein Beispiel anzuführen, der Fall bei Gegenwart von Kohlensäure. Man bestimmt unter solchen Verhältnissen in einem Apparate die vorhandene Kohlensäure für sich unter Anwendung einer Auflösung von Kalihydrat; in einem zweiten absorbirt man durch alkalische Pyrogallussäure Kohlensäure + Sauerstoff und findet den Sauerstoffgehalt durch Subtraction.

Es wurde z. B. ein Gemenge von

3 Litern atmosphärischer Luft
1 « Kohlensäure

der Untersuchung unterworfen.

106,8 CC. erf. 26,6 CC. Kalilauge = 24,90 Proc. CO_2
108,7 « « 43,9 « Pyrogallussäurelösung = 40,38 « $CO_2 + O$.

40,38—24,90 = 15,48 V.-P. Sauerstoff.

	Angewendet	Gefunden
Sauerstoff	15,75 V.-P.	15,48 V.-P.
Stickstoff	59,25 «	59,62 «
Kohlensäure	25,00 «	24,90 «

Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn ein drittes Gas zugegen ist, welches von der alkalischen Lösung der Pyrogallussäure absorbirt wird. Angenommen, es sei ausser Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure noch schweflige Säure vorhanden, so bestimmt man:

durch pyrogallussaures Kali $O + CO_2 + SO_2$
« Kalilauge $CO_2 + SO_2$
« Jodlösung SO_2

Der Rest ist Stickstoff.

6. Stickstoffoxyd und salpetrige Säure.

Die volumetrische Bestimmung der niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs ist eine Sache von so beträchtlicher Wichtigkeit, dass ich es für zweckmässig halte, später ausführlicher auf dieselbe zurückzukommen, wenn mir mehr Erfahrungen darüber zu Gebote stehen. Ich beschränke mich vorläufig darauf, zu bemerken, dass das Absorptionsvermögen einer gesättigten Eisenvitriollösung für Stickoxyd ein hinlängliches zu sein scheint, um darauf die volumetrische Bestimmung dieses Körpers zu gründen, dass die erhaltenen Zahlen zur Zeit aber noch an Constanz zu wünschen übrig lassen.

Bezüglich der Bestimmung der salpetrigen Säure kann ich mittheilen, dass sich dieselbe ausführen lassen wird, wenn man sich der concentrirten Schwefelsäure als Absorptionsflüssigkeit bedient. Als eine Messröhre mit reiner salpetriger Säure, entwickelt durch Verdünnen von sog. Thurmsäure mit Wasser, gefüllt und sodann mit Schwefelsäure in Communication gesetzt wurde, stieg diese in ziemlich kurzer Zeit bis zur völligen Erfüllung der Röhre darin auf, ein Beweis, dass alle salpetrige Säure absorbirt wurde.

Während also mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden kann, dass sich salpetrige Säure mit Hülfe von Schwefelsäure aus Gasgemengen entfernen lassen werde, welche gleichzeitig Stickstoffoxyd enthalten, ist es fraglich, ob sich umgekehrt dieses bei Gegenwart von salpetriger Säure durch Eisenvitriol bestimmen lässt. Denn es hat den Anschein, dass salpetrige Säure ebenfalls von Eisenvitriollösung in nicht unbeträchtlicher Menge aufgenommen wird, ob durch einfache Lösung, oder durch chemische Umsetzung, bleibt noch nachzuweisen. Wenn sich dies bewahrheiten sollte, so würde man in Fällen, wo es gilt, beide Gase neben einander zu bestimmen, die salpetrige Säure direct in dem einen Apparate messen können, während der Bestimmung des Stickoxyds durch Eisenvitriol die Entfernung der salpetrigen Säure aus dem Gasgemenge vorangehen müsste. Es liesse sich dies erreichen, indem man das zu untersuchende Gas vor dem Einfüllen in die Messröhre ein mit Schwefelsäure gefülltes Waschgefäss passiren liesse, ganz so, wie dies unten beschrieben werden soll.

7. Chlor.

Die Bestimmung des Chlors kann in den meisten Fällen durch eine mässig concentrirte Lösung von Kalihydrat erfolgen. Sie geht rasch von statten und ist zu empfehlen, wenn neben dem Chlor keine anderen durch Alkalien absorbirbaren Gase zugegen sind.

Eine Beimengung solcher Gase, insbesondere diejenige von Kohlensäure, findet aber statt, wenn man sich zur Entwickelung von Chlorgas eines kalkhaltigen Braunsteins bedient und in solchem Falle ist es nöthig, eine Flüssigkeit zur Absorption des Chlors anzuwenden, welche ohne Wirkung auf Kohlensäure ist. Eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung von Eisenchlorür erfüllt diesen Zweck in ganz zufriedenstellender Weise, nur darf man nicht versäumen, dieselbe vor der Benutzung mit Kohlensäuregas zu sättigen, indem man dasselbe mehrere Stunden lang in langsamem Strome hindurchleitet. Eine Eisenchlorürlösung, die man nicht mit Kohlensäure behandelte, würde zwar aus einem Gasgemenge alles Chlor absorbiren, gleichzeitig aber auch auf die vorhandene Kohlensäure lösend wirken, wodurch das Ergebniss natürlich zu hoch ausfallen müsste.

8. Chlorwasserstoff.

Gleich Kohlensäure, schwefliger Säure u. s. f. kann man auch Chlorwasserstoff mit grosser Schärfe durch Absorption mit einer Auflösung von Kalihydrat bestimmen.

	Angewendet	Gefunden
Chlorwasserstoff	38,9 CC.	38,7 CC.
Luft	69,8 «	
	108,7 CC.	
Chlorwasserstoff	51,6 CC.	51,6 CC.
Luft	55,2 «	
	106,8 CC.	

Bei Gegenwart von Kohlensäure ist dieses Verfahren selbstverständlich nicht brauchbar und es gälte zu versuchen, ob man in solchem Falle nicht durch Anwendung von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser zum Ziele gelangt.

9. Ammoniak.

Die Absorption des Ammoniaks lässt sich, wie ein Versuch zeigte, auf das Leichteste durch verdünnte Schwefelsäure bewerkstelligen. Quantitative Bestimmungen liegen nicht vor.

10. Schwefelwasserstoff.

Zur volumetrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in kohlensäurefreien Gasgemengen bedient man sich ebenfalls der Lösung von Kalihydrat, welche denselben in kürzester Zeit vollständig absorbirt.

Als Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen entwickelt und in eine Messröhre gefüllt wurde, zeigte es sich, dass Kalilauge nur 84,4 Proc. des angewendeten Gasvolumens absorbirte. Der verbliebene Rest brannte mit farb- und geruchloser Flamme und bestand aus Wasserstoffgas. Dagegen wurde ein reines, völlig absorbirbares Schwefelwasserstoffgas durch Auflösen von grauem Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure erhalten. Deshalb wurde das zu den nachfolgenden Versuchen dienende Gas auf diese Weise entwickelt und durch mehrmaliges Waschen mit Wasser von den mitgerissenen Salzsäuredämpfen befreit. Bei der Herstellung verschiedener Gasgemische von bestimmtem Gehalte an Schwefelwasserstoff benützt man als Sperrflüssigkeit Petroleum, welches durchaus nichts von dem Gase absorbirt.

Die Messung mit Kalilauge führte auf folgende Zahlen:

	Angewendet	Gefunden
Schwefelwasserstoff	36,1 CC.	35,4 CC.
Luft	72,6 «	
	108,7 CC.	
Schwefelwasserstoff	79,7 CC.	79,1 CC.
Wasserstoff	29,0 «	
	108,7 CC.	

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in kohlensäurehaltigen Gasen bot einige Schwierigkeiten. Es kamen verschiedene Flüssigkeiten in Anwendung, welche das Schwefelwasserstoffgas auf dem Wege der Oxydation beseitigen sollten und von denen Jodlösung, Eisenchlorid, Chromsäure, Kaliumpermanganat mit Schwefelsäure genannt werden mögen; aber da Oxydationsmittel sich bekannter Maassen vorzugsweise des im Schwefelwasserstoff enthaltenen Wasserstoffs bemächtigen und den Schwefel in elementarer Form zur Abscheidung bringen, so führte dies zu Störungen, die höchst lästig waren. Besonders hinderlich zeigte sich das Zusammenballen des abgeschiedenen Schwefels zu kleinen Kügelchen, welche sich vor die Hahnöffnung legten, diese zuweilen verstopften und bei der Reinigung der Röhre schwierig zu entfernen waren. Ich sah mich des-

halb gezwungen, einen Umweg einzuschlagen, der darin bestand, dass ich die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ausserhalb der Messröhre zu bewerkstelligen suchte. Das zu untersuchende Gasgemenge musste vor dem Einfüllen in den Apparat eine kleine Waschflasche passiren, welche mit concentrirter und mit Kohlensäure gesättigter Jodlösung gefüllt war; in dieser fand die Oxydation des Schwefelwasserstoffs unter Schwefelabscheidung statt, während die übrigen Gase, mit ihnen die Kohlensäure, in die Messröhre einströmten. Ich bestimmte nun einerseits in dem von Schwefelwasserstoff befreiten Gase den Kohlensäuregehalt durch Kalilauge, andererseits füllte ich einen zweiten Apparat mit dem ursprünglichen Gase und absorbirte darin auf gleiche Weise Kohlensäure + Schwefelwasserstoff.

So wurden unter Anderem

1000 CC. Luft,
460 « Kohlensäure,
350 « Schwefelwasserstoff

über Petroleum aufgesammelt.

108,7 CC. dieses Gasgemenges erforderten 48,8 CC. Kalilauge, entsprechend 44,89 V.-P. HS + CO_2. Als Rest bleiben 55,11 V.-P. Luft.

106,8 CC. des vorher durch Jodlösung von seinem Gehalte an Schwefelwasserstoff befreiten Gases erforderten dagegen 34,6 CC. Kalilauge = 32,39 V.-P. CO_2. Als Rest bleiben in diesem Falle 67,61 V.-P. Luft. Eine einfache Proportion führt nun auf den indirect bestimmten Kohlensäuregehalt des ursprünglichem Gasgemenges:

$$67{,}61 \text{ (V.-P. Luft)} : 32{,}39 \text{ (V.-P. } CO_2) = 55{,}11 \text{ (V.-P. Luft)} : x$$
$$\text{(V.-P. } CO_2)\ x = 26{,}40 \text{ (V.-P. } CO_2).$$

Der Gehalt an CO_2 + HS war zu 44,89 V.-P. bestimmt worden; subtrahirt man hiervon die indirect gefundene Kohlensäure, so ergibt sich der Gehalt an Schwefelwasserstoff.

$$44{,}89 \text{ (V.-P. } CO_2 + \text{HS)} - 26{,}40 \text{ (V.-P. } CO_2) = 18{,}49 \text{ (V.-P. HS)}.$$

	Angewendet	Gefunden
Schwefelwasserstoff	19,34 V.-P.	18,49 V.-P.
Kohlensäure	25,41 «	26,40 «
Luft	55,25 «	55,11 «

Man erkennt, dass diese Methode der indirecten Bestimmung, wenn auch vielleicht nicht vollkommen zuverlässig, so doch nothdürftig brauchbar ist. Ein wesentlicher Mangel derselben besteht darin, dass sie einen dritten Factor voraussetzt, als welcher im vorstehenden Beispiele der Luftgehalt des Gasgemenges figurirt. Wenn es gilt, Gase zu untersuchen,

die ausschliesslich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthalten, so wird man gezwungen sein, vor der Analyse irgend ein drittes indifferentes Gas hinzuzufügen. Immerhin bietet das Verfahren die Möglichkeit einer volumetrischen Schwefelwasserstoffbestimmung und man wird sich ihrer bedienen müssen, so lange kein geeigneteres Absorptionsmittel für das gedachte Gas aufgefunden ist.

11. Kohlenoxyd.

Die Ausmittelung einer einfachen und genügend genauen Methode zur Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes eines Gasgemenges ist eine Sache von ausserordentlicher Wichtigkeit, da nur mit ihrer Hülfe die nöthigen Fingerzeige für die richtige Leitung des Verbrennungsprocesses unter verschiedenen Verhältnissen und innerhalb der zahlreichen uns zu Gebote stehenden Heizapparate gewonnen werden können. Ich habe deshalb der Bestimmung dieses Gases besondere Aufmerksamkeit geschenkt und halte das nachbeschriebene Verfahren für hinlänglich ausgebildet, um mit Erfolg zur Verwendung zu gelangen.

Das beste Absorptionsmittel für Kohlenoxydgas ist bekannter Maassen eine Auflösung von Kupferchlorür und einer solchen bediente ich mich auch bei meinen Versuchen mit gutem Erfolge.

Die Lösungen von Kupferchlorür in verschiedenen Chlormetallen, wie Natrium-, Kalium-, Strontium-, Calciumchlorid u. s. f., eigneten sich nicht zur Bestimmung des Kohlenoxyds, weil sie dasselbe zu langsam und in ungenügendem Maasse aufnehmen. Dasselbe war in noch erhöhtem Grade der Fall mit einer ammoniakalischen Lösung des Salzes. Vorzüglich geeignet war dagegen eine Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure von gewissem nicht zu unterschreitendem Concentrationsgrade.

Das zur Herstellung dieser Lösung erforderliche Kupferchlorür wurde durch Fällung einer Kupferchloridlösung mit Zinnchlorür erhalten. Nachdem der sich rasch absetzende, weisse, krystallinische Niederschlag durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser ausgewaschen worden war, erfolgten noch zwei Aufgüsse von starkem Alkohol und schliesslich ein solcher von Aether, worauf die Trocknung im Kohlensäurestrom bei 80—90^0 vorgenommen wurde. Das erhaltene weisse Salz muss in luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Es löst sich leicht und in beträchtlicher Menge in Salzsäure und wenn man in die Lösung eine vom Boden bis zum Halse der Flasche reichende Spirale von Kupferdraht stellt und die Flasche nach jeder Benutzung wieder gut verschliesst,

so erhält sich jene beliebig lange unverändert. Mässig concentrirte Kupferchlorürlösungen werden und erhalten sich unter der Einwirkung der Kupferspirale vollkommen farblos, was sich bei höherer Concentration schwerer erreichen lässt.

Die Einwirkung des Kohlenoxydgases auf eine Lösung von Kupferchlorür ist eine ganz eigenthümliche und verdient genauer studirt zu werden. Obwohl beim Einleiten des Gases in die Lösung nicht die mindeste äusserliche Wandlung zu bemerken ist, zeigt sich die Flüssigkeit bei näherer Prüfung doch entschieden chemisch verändert. Dies geht hervor aus einigen auffallenden Reactionen, welche im Folgenden neben einander gestellt sind. Dieselben wurden angestellt mit einer gesättigten Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure, welche letztere vorher mit fast ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt worden war. Diese Lösung war in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte mit Kohlenoxydgas bis zur Sättigung behandelt worden, während man die andere unverändert gelassen hatte.

Auf diese beiden Lösungen übten nun verschiedene Reagentien folgende Wirkung aus:

Kupferchlorür.	**Kupferchlorür mit Kohlenoxyd gesättigt.**
Wasser.	
2 CC. der Lösung, mit 20. CC. Wasser versetzt, gab einen starken weissen Niederschlag von $CuCl$.	2 CC. der Lösung, mit 20 CC. Wasser versetzt, gab eine schwache, fast unmerkliche Trübung. (Gelingt mit conc. Lösungen nicht.)
Alkohol.	
Keine Fällung.	Keine Fällung; die Flüssigkeit entwickelt langsam, aber continuirlich Kohlenoxydgas.
Kalihydrat.	
Gelber Niederschlag, sich auch bei starkem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht verändernd.	Anfänglich gelblicher Niederschlag, bei Ueberschuss des Fällungsmittels unter starker Kohlenoxydentwicklung schwarz werdend. Giesst man die Lösung des Kupfersalzes in überschüssige Kalilauge, so entsteht sofort der schwarze Niederschlag un-

ter heftigem Aufschäumen, verursacht durch die Entwicklung von Kohlenoxyd.

Ammoniak.

Farblose, sich rasch bläuende Flüssigkeit. Versetzt man dieselbe mit Kalilauge, so scheidet sich gelbes Cu_2O ab, welches seine Farbe auch bei starkem Ueberschuss des Fällungsmittels beibehält.

Farblose, sich rasch bläuende Lösung. Partielles Entweichen des Kohlenoxyds. Kalilauge scheidet aus der Flüssigkeit unter Kohlenoxydentbindung einen tiefdunklen Niederschlag ab.

Dieses auffallend verschiedene Verhalten deutet auf die Existenz einer Verbindung von Kupferchlorür mit Kohlenoxyd. Ich habe nicht versucht, dieselbe zu isoliren, *) wohl aber war ich bemüht, den dunkelfarbigen, bei auffallendem Sonnenlicht in's Kupferrothe spielenden Niederschlag rein darzustellen, welchen man am besten erhält, indem man Kohlenoxyd in eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür einleitet und diese nach erfolgter Sättigung mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Mit ammoniakalischem Wasser, welches alles Oxyd löst, das durch etwaigen Luftzutritt entstanden war, lässt sich der Niederschlag auswaschen, beim Trocknen aber scheint er eine Veränderung zu erleiden, selbst wenn man während derselben auf die vollkommene Abhaltung von Sauerstoff bedacht ist. Deshalb unterliess ich es, eine Analyse vorzunehmen. Vielleicht ist der Niederschlag eine Verbindung von Kupferoxydul mit Kohlenoxyd; oder sollte er aus einer niedrigeren Oxydationsstufe des Kupfers bestehen, vielleicht das Quadrantoxyd desselben sein? Wäre es ferner nicht möglich, das der von Berthelot beobachtete Zusammentritt des Kohlenoxyds mit Kalihydrat unter dem Einflusse eines leicht reducirbaren Metalloxyds schon in verhältnissmässig dünnen wässrigen Lösungen vor sich ginge, dass sich Ameisensäure bildete, die im Entstehungsmomente auf das ebenfalls im Status nascens befindliche Kupferoxydul einwirkte und mit diesem zusammen Kohlensäure, Wasser und metallisches Kupfer bildete? Der Vorgang wäre dann

$$2\,CO + KO, HO = KO, C_2HO_3$$

und

$$HO, C_2HO_3 + 2\,Cu_2O = 2\,CO_2 + 2\,HO + 4\,Cu.$$

*) Berthelot hat bekanntlich eine Verbindung von CO mit Cu_2Cl in Kyrstallen erhalten; der gedachten Reactionen hat er jedoch meines Wissens nicht Erwähnung gethan.

Dieser Auffassung zufolge müsste der erwähnte Niederschlag metallisches Kupfer, das sich entwickelnde Gas Kohlensäure sein. *)

Da diese beiläufig beobachteten Erscheinungen für mich nur nebensächliches Interesse hatten, so nehme ich für's Erste von ihrer Verfolgung Abstand und erwähne nur noch, dass ich mich vergeblich bemühte, das der Chlorverbindung entsprechende Jodür durch Versetzen einer mit Kohlenoxyd gesättigten Kupferchlorürlösung mit Kaliumjodid zu erhalten.

Eine für die volumetrische Bestimmung des Kohlenoxyds geeignete Lösung stellt man sich dar durch Sättigen von Salzsäure von 1,11 spec. Gewicht mit Kupferchlorür. Die dunkelbraune Flüssigkeit nimmt dieses Gas mit grosser Begierde auf und obwohl die angewendete Salzsäure eine beträchtliche Concentration besitzt, so hat man doch ein Aushauchen von Chlorwasserstoffdämpfen nicht mehr von ihr zu befürchten. Eine schwächere Salzsäure anzuwenden, ist nach meinen Erfahrungen nicht rathsam, weil dann die Absorptionsfähigkeit der Kupferlösung leicht zu sehr vermindert wird.

Das zu den Versuchen erforderliche Kohlenoxydgas wurde nach Fownes' Methode durch Erhitzen von Ferrocyankalium mit Schwefelsäure dargestellt. Um seiner Reinheit sicher zu sein, unterwarf ich es zunächst der Absorption durch Kupferchlorürlösung, worauf es durch Erhitzung dieser wieder entbunden und im Gasometer aufgesammelt wurde, nachdem es eine mit conc. Aetzkalilauge gefüllte Waschflasche passirt hatte. Es erwies sich hierauf als frei von jeder Beimengung und als ich eine Messröhre damit füllte und die Absorption einleitete, stieg die Kupferchlorürlösung in kurzer Zeit bis zu völliger Ausfüllung in der Röhre empor.

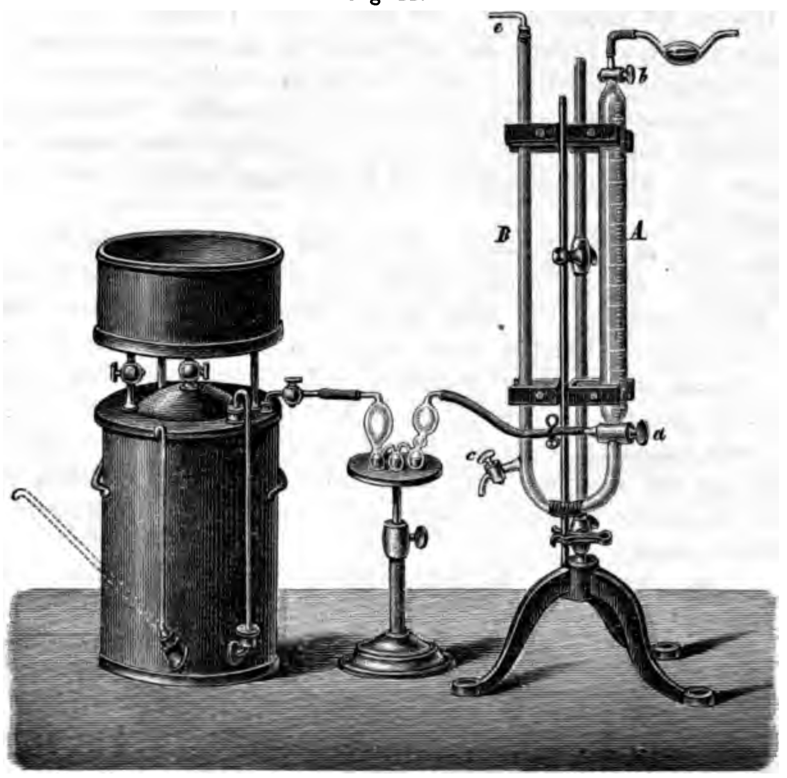
Die Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemengen, deren übrige Bestandtheile weder chemisch noch mechanisch auf die Kupferlösung wirken, hat keine Schwierigkeiten und liefert in kürzester Zeit zuverlässige Resultate. So wurde in verschiedenen Mischungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff Folgendes gefunden:

	Angewendet	Gefunden
Kohlenoxyd	17,8 CC.	17,8 CC.
Wasserstoff	89,0 «	
	106,8 CC.	

*) Aus einer mit Ameisensäure versetzten Lösung von Kupferchlorür scheidet Kalihydrat gewöhnliches gelbes Kupferoxydul ab, ohne dass sich dabei Gasentwicklung bemerklich macht.

	Angewendet	Gefunden
Kohlenoxyd	26,1 CC.	26,0 CC.
Wasserstoff	80,7 «	
	106,8 CC.	
Kohlenoxyd	11,4 CC.	11,5 CC.
Wasserstoff	97,3 «	
	108,7 CC.	

Fig. 11.



Nicht so leicht lässt sich die Bestimmung ausführen, wenn neben Kohlenoxyd andere absorbirbare Gasarten zugegen sind. Dem Fehler, welcher durch die Löslichkeit der etwa vorhandenen Kohlensäure entsteht, kann man, wie in den früheren Fällen, begegnen, indem man die Kupferchlorürlösung ein für allemal mit Kohlensäuregas sättigt; dagegen

macht sich die Gegenwart von Sauerstoff in sehr störender Weise bemerkbar.

24,3 CC. Kohlenoxyd
84,4 « Luft
108,7 CC.

wurden mit Kupferchlorür behandelt. Die Messröhre füllte sich rasch bis 26 CC.; bei jedem neuen Wenden des Apparates schritt die Absorption fort und hörte selbst dann noch nicht auf, als die Flüssigkeit schon auf 35 CC. gestiegen war.

Die Kupferchlorürlösung ist also sehr geneigt, sich zu oxydiren und deshalb war ich gezwungen, den Sauerstoffgehalt eines Gasgemenges vor der Bestimmung des Kohlenoxyds zu entfernen. Dies geschah auf die Weise, dass ich das betreffende Gas vor dem Einfüllen in die Messröhre durch einen Kaliapparat gehen liess, welcher mit einer Lösung von Pyrogallussäure in Kalilauge gefüllt war, in welchem Sauerstoff, Kohlensäure u. s. w. zurückgehalten wurden, während nur die nicht absorbirbaren Gase, wie Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, in die Messröhre übertraten. Das Arrangement des Apparates ist aus Fig. 11 (auf der vorigen Seite) ersichtlich.

In dem so behandelten Gase konnte nun der Kohlenoxydgehalt mittelst Kupferchlorürs gemessen werden, während sein Gehalt an Sauerstoff, Kohlensäure u. s. f. unter Anwendung des ursprünglichen Gasgemenges in besonderen Apparaten ausgemittelt wurde. Ein Beispiel möge dies erläutern. Es wurden gemischt:

2295 CC. Luft
1245 « Kohlensäure
735 « Kohlenoxyd.

106,8 CC. des Gemenges erforderten 31,9 CC. Kalilauge, entsprechend **29,86 V.-P. CO_2.** — 108,7 CC. erforderten 44,8 CC. pyrogallussaures Kali $= 41,21$ V.-P. $CO_2 + O$. $41,21 - 29,86 =$ **11,35 V.-P. O.**

106,8 CC. des vorher mit pyrogallussaurem Kali behandelten Gases erforderten 30,5 CC. Kupferchlorür $= 28,56$ V.-P. CO.

In obigem Gasgemenge wurden also durch directe Bestimmung

29,86 V.-P. Kohlensäure
11,35 « Sauerstoff
41,21 V.-P.

gefunden. Der Rest, $100 - 41,21 = 58,79$ V.-P., bestand aus Kohlen-

oxyd und Stickstoff. In 100 Vol. dieses Gasgemenges wurden durch directe Bestimmung 28,56 V.-P. CO gefunden, somit enthalten 58,79 Vol. **16,79 V.-P. CO.** Als Rest verbleiben **42,00 V.-P. N.**

	Angewendet	Gefunden
Sauerstoff	11,27 V.-P.	11,35 V.-P.
Stickstoff	42,42 «	42,00 «
Kohlensäure	29,12 «	29,86 «
Kohlenoxyd	17,19 «	16,79 «
	100,00 V.-P.	100,00 V.-P.

Hiermit möge dieses mein erstes Referat über die Ausführung technisch chemischer Gasuntersuchungen geschlossen werden. Bei der Neuheit des Verfahrens und der Fülle des Stoffes konnte dasselbe kaum in mehr als einem skizzenhaften Entwurf bestehen und es bleibt mir nun noch übrig, dem Wunsche Ausdruck zu geben, dass an dem eigentlichen Ausbau der Methode recht Viele thatkräftig mitwirken möchten. Ich war bestrebt, der Maassanalyse, welche in kurzer Zeit so vollkommene Ausbildung erfuhr und die der chemischen Technik so vielen Nutzen gebracht hat, einen ferneren, hoffentlich nicht minder entwicklungsfähigen Zweig anzufügen, sie auch auf Gase anwendbar zu machen und deshalb könnte man wohl auch füglich den benutzten Apparat die Gasbürette, die vorgeschlagene Methode aber die Gas-Titrirmethode nennen.»

Einen Druckregulator, der vorzugsweise zur Bestimmung von Siedepunkten bei vermindertem (aber constantem) Drucke geeignet ist, hat Lothar Meyer *) construirt.

Der Beschreibung seines Apparates schickt der Verfasser eine kurze Einleitung voraus, in welcher er hervorhebt, wie wichtig es sei, den Siedepunkt chemischer Verbindungen nicht nur bei dem zufällig herrschenden Atmosphärendrucke zu bestimmen, sondern auch bei einer Reihe anderer systematisch ausgewählter Druckhöhen. Erst, wenn dies allgemein geschieht, werden wir die Abhängigkeit der Flüchtigkeit chemischer Verbindungen von ihrer Zusammensetzung vollständig zu erkennen im Stande sein.

Das Princip des Apparates, welcher den Siedepunkt für jeden Druck unter einer Atmosphäre leicht zu bestimmen ermöglicht, ist sehr einfach: Mittelst einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe wird

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 165, 303.

aus der Vorlage des luftdicht hergestellten Destillirapparates die Luft ausgepumpt und durch eine zwischen Destillirapparat und Pumpe eingeschaltete Vorrichtung bewirkt, dass, sobald die gewünschte Druckverminderung erzeugt ist, die Wirkung der Pumpe aufhört, aber sogleich wieder eintritt, sobald der Druck sich zu verändern beginnt.

Diese Vorrichtung des Druckregulators ist auf Tafel II Fig. 1 und 2 abgebildet. Die Beschreibung gebe ich am Besten mit des Verfassers eigenen Worten:

«Der Regulator besteht in der Hauptsache aus zwei durch ineinander geschliffene Ansätze communicirenden, gegen 1 Meter langen, senkrecht aufgestellten, Quecksilber enthaltenden Glasröhren, A und B, deren eine, A, Luft in den Apparat eindringen lässt, sobald der Druck in demselben unter die bestimmte Grenze sinkt, während gleichzeitig die andere, B, die Verbindung mit der Pumpe unterbricht und ausserdem zur Messung des Druckes dient.

Beide Röhren haben im oberen Theile etwa 20^{mm} lichte Weite; A ist im unteren Theile etwa 7 bis 8^{mm}, B nur 3^{mm} weit. A hat im oberen Theile zwei Seitenansätze, deren einer in einen entsprechenden Seitenansatz von B eingeschliffen ist, während der andere durch einen sehr dickwandigen, zwei bis drei Millimeter weiten Gummischlauch mit einer in die Vorlage des Destillirapparates luftdicht eingesetzten, mindestens 3^{mm} im Lichten weiten Glasröhre verbunden wird.

In das obere Ende von A ist ein oben und unten offenes, etwa 1,5 bis 2^{mm} weites Trichterrohr so eingelöthet, dass sein unteres, schräg abgeschliffenes Ende nahe über dem unteren, in einen Hahn auslaufenden Ende von A mündet. Das obere Ende des Trichterrohres wird für gewöhnlich durch einen weichen Gummipfropfen verschlossen, in welchem ein kurzes, in eine feine Spitze ausgezogenes, unten und oben offenes Glasröhrchen steckt.

In das obere Ende von B ist das im unteren Theile 6 bis 7, im oberen 25 bis 30^{mm} weite Glasrohr C so eingeschliffen, dass sein unteres, schräg abgeschliffenes Ende etwa 20^{mm} von dem engen Theile von B entfernt bleibt. Der untere engere Theil von C enthält eine Spirale aus Platindraht; der obere weitere endet in einen mit Schlauchansatz versehenen Glashahn, der nach unten durch ein etwas gebogenes, etwa 1^{mm} weites, in das Lumen von C hineinragendes Glasröhrchen mit C communicirt, nach oben aber durch einen dickwandigen, 1 bis 2^{mm} weiten Gummischlauch mit der Bunsen'schen Pumpe in Ver-

bindung gesetzt wird. Die oberen Enden von A und B, sowie das untere von C sind in Fig. 2 (Taf. II) in halber natürlicher Grösse dargestellt.

Das untere Ende von B communicirt durch einen 1,5 bis 2^{mm} weiten Gummischlauch von 3^{mm} Wandstärke mit dem unten und oben offenen, 20^{mm} weiten, eine bestimmte stets gleichbleibende Quantität Quecksilber enthaltenden Glasgefässe Q.

Die Röhren A und B sind auf passend ausgeschnittenen Holzklötzchen durch Gummiringe oder federnde dünne Messingbleche in einem senkrecht hängenden, verschliessbaren Wandschränkchen befestigt, in welchem das Gefäss Q dicht neben B zwischen Coulissen mittelst einer über zwei Rollen gehenden Schnur beliebig auf und ab bewegt und durch eine aussen angebrachte gewöhnliche Rouleauschnurklemme K in jeder Lage festgehalten werden kann. Auf der Coulisse zwischen B und Q ist ein Millimetermassstab angebracht, der aus Papier hergestellt sein kann, wenn man nur Sorge trägt, das Klebemittel nicht auf das Papier, sondern auf das Holz zu streichen und das Papier rasch anzudrücken, ehe es sich durch Befeuchtung dehnt. Der Nullpunkt der Scala liegt am oberen Ende genau in der Höhe, welche die Quecksilberkuppe einnimmt, wenn sie die untere Oeffnung von C gerade sperrt. Auch neben A ist ein Maassstab angebracht, der aber nur in Centimeter getheilt zu sein braucht, und dessen Nullpunkt am unteren Ende liegt in ungefähr gleicher Höhe mit der unteren Mündung der in A eingelötheten Trichterröhre.

Auf der Innenseite der Schrankthür bringt man zweckmässig zwei Holzklötzchen, c c, an, auf welche das Rohr C beim Transporte des Apparates mit zwei Gummiringen sicher befestigt werden kann. Die Wand des Schrankes hat drei Durchbohrungen, für das Rohr C, für den von A zum Destillirapparate gehenden Schlauch und für die das Gefäss Q tragende Schnur.

Um nun mittelst dieses Regulators in einem Destillirapparate (oder irgend einem anderen geschlossenen Raume) einen Druck von bestimmter Grösse hervorzubringen und constant zu erhalten, wird zunächst der Destillirapparat, dessen Theile natürlich vollkommen luftdicht mit einander verbunden werden, vollständig beschickt und seine Vorlage mit dem Gefässe A verbunden. In letzteres wird durch das Trichterrohr so viel Quecksilber eingegossen, dass die Höhe desselben dem Unterschiede des zu erzeugenden Druckes von dem augenblicklich herrschenden Atmosphärendrucke nahezu gleich kommt. Will man z. B. bei 500^{mm} destilliren, während der Barometerstand 755^{mm} beträgt, so giesst man

Quecksilber bis zur Höhe von 755 — 500 = 255^{mm} ein. Das Quecksilbergefäss Q wird gesenkt, so dass die untere Mündung von C frei bleibt, das obere Ende von C mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe verbunden und diese in Thätigkeit gesetzt. In dem Maasse nun, als der Apparat ausgepumpt wird, drückt die Luft der Atmosphäre das Quecksilber in der Trichterröhre in A nieder, um schliesslich, sobald der gewünschte Druck erreicht ist, durch das Quecksilber in A einzudringen und dadurch jede weitere Verminderung des Druckes zu verhindern. Damit die Luft nicht so gewaltsam eindringe und das in A befindliche Quecksilber emporschleudere, ist auf das Trichterrohr der Pfropfen mit der fein ausgezogenen Glasröhre aufgesetzt, welche eine allzuschnelle Einströmung verhindert; ausserdem kann die Wirkung der Pumpe, wenn nöthig, durch eine an den zu derselben führenden Schlauch gelegte Klemmschraube D gemässigt werden.

Sobald die Luft durch das Quecksilber in A einzuströmen beginnt, hebt man das Quecksilbergefäss Q so weit, dass das Quecksilber in B gerade die untere Oeffnung von C abschliesst und beginnt die Destillation. Durch die Dampfbildung im Destillationsgefässe steigt jetzt der Druck im ganzen Apparate wieder etwas; dadurch wird das Quecksilber in B abwärts gedrückt, so dass jetzt wieder Luft durch C zur Pumpe entweichen kann, bis der richtige Druck wieder hergestellt ist. Dieser bleibt jetzt ganz constant; denn sobald er zu klein zu werden beginnt, dringt Luft in A ein, sobald er zu gross wird, entweicht Luft aus B zur Pumpe. Am Zweckmässigsten ist es, den Gang des Apparates so zu reguliren, dass fortwährend ein langsamer Luftstrom durch A, B und C zur Pumpe geht. Dieser hebt dann das Quecksilber im engen Theile von C einige Centimeter empor, um neben demselben, von der Platinspirale geführt, hinauf zu dringen. Ohne letztere würde das Quecksilber gewaltsam emporgeschleudert werden. Zur grösseren Sicherheit kann man in den zur Pumpe führenden Schlauch eine Kugelröhre R einschalten, in welcher etwa durch C hinaufgeschleuderte Quecksilbertropfen sich sammeln.

Zur Messung des so erzeugten Druckes dienen die beiden Gefässe B und Q, deren am Maassstabe unmittelbar abzulesende Niveaudifferenz, vom Barometerstande abgezogen, den im Apparate herrschenden Druck ergibt. Es genügt in der Regel, diesen Druck auf etwa 1^{mm} genau zu messen, da die bei unseren gewöhnlichen Siedepunktsbestimmungen unvermeidlichen Fehler in der Messung der Temperatur in den meisten

Fällen Unterschieden von mehreren Millimetern im Drucke entsprechen. Die Reduction der Quecksilberhöhen auf 0° ist dagegen in der Regel unerlässlich.

Nach dem angegebenen Verfahren lässt sich der Druck beliebig lange constant erhalten sowie durch Eingiessen von Quecksilber in A oder Ablassen desselben leicht und schnell reguliren. Da mit der Aenderung des Druckes auch der Dampf sehr rasch seine Temperatur wechselt, so kann man im Laufe einer Stunde sehr leicht die Siedepunkte einer Substanz für vier bis sechs verschiedene Druckhöhen bestimmen. Ist also in einem Laboratorium der Apparat ein für allemal hergestellt, so kann in allen Fällen, in welchen bisher der Siedepunkt für den gerade herrschenden Barometerstand bestimmt wurde, mit einer fast verschwindend kleinen Mühe derselbe auch für eine ganze Reihe von geringeren Druckhöhen bestimmt werden.

Die Verbindung des Regulators mit dem Destillirapparate darf nicht zu eng sein, damit der Druck auch bei rascher Dampfbildung sich sofort ausgleichen kann. Der Destillirapparat ist so einzurichten, dass das Thermometer sich ganz im Dampfe befindet, da bekanntlich die Correction für den nicht erhitzten Theil des Fadens sehr unsicher ist und jedenfalls für jedes einzelne Thermometer experimentell bestimmt werden muss, wenn sie einige Zuverlässigkeit erhalten soll. Bei schwer flüchtigen Substanzen hüllt man zweckmässig den das Thermometer enthaltenden Aufsatz mit einem schlechten Wärmeleiter ein oder umgibt den Kolben sammt Aufsatz mit einem Blechmantel, durch welchen die von der Lampe kommenden heissen Gase emporströmen. Es gelingt alsdann leicht, auch bei schwer flüchtigen Stoffen den Aufsatz ganz mit Dampf zu erfüllen. Bei leicht flüchtigen Substanzen andererseits muss man für sehr gute Kühlung, besonders auch der Vorlage sorgen und darf die Destillation nicht in einem Raume vornehmen, dessen Temperatur dem Siedepunkte der untersuchten Substanz sehr nahe kommt. Die constantesten Resultate erhält man, wenn die Siedetemperatur und die Temperatur des den Destillationsaufsatz umgebenden Raumes in einem solchen Verhältnisse stehen, dass sich zwar ein Theil des Dampfes im Aufsatze verdichtet, der grössere Theil aber in den Kühler eintritt und dort condensirt wird, so dass eine rasche Destillation stattfindet. Hat man sehr wenig Substanz, so kann man allenfalls auch am umgekehrten Kühler destilliren, muss aber auch dann natürlich für eine reichliche Dampfentwickelung Sorge tragen.»

Der Verfasser hat mit Hülfe seines Apparates und unter Beobachtung

aller Vorsichtsmaassregeln die Siedepunkte von Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei einer Reihe verschiedener Druckhöhen bestimmt.

Nullpunkt und Siedepunkt des zur Temperaturmessung verwandten Geissler'schen Thermometers hatte der Verfasser neu bestimmt, dieselben waren nach aufwärts verschoben und wurde die — 0,4⁰ betragende Correction in Anwendung gebracht.

Die von Lothar Meyer erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die erste Columne enthält die Angabe der untersuchten Substanz, die zweite den Barometerstand B, die dritte die Niveaudifferenz h des Quecksilbers in den Gefässen B und Q, beide gemessen bei der gerade herrschenden Temperatur von etwa 20⁰ C.; die vierte Columne gibt die Differenz beider Grössen B—h, die fünfte unter P_o dieselbe reducirt auf 0⁰, also den im Apparate herrschenden Druck, gemessen durch eine Quecksilbersäule von 0⁰, die sechste den bei diesem Drucke beobachteten Siedepunkt T, die siebente den von Regnault für denselben Druck gefundenen Siedepunkt T_R, entnommen aus der von Regnault gegebenen graphischen Interpolation *) und endlich die letzte die Differenz $T—T_R$.

	B	h	B—h	P_o	T	T_R	$T—T_R$
	mm.	mm.	mm.	mm.	⁰	⁰	⁰
Wasser	755	202	553	551	90,6	91,3	—0,7
"	"	403	352	351	79,2	79,7	—0,5
"	"	505	250	249	71,0	71,5	—0,5
"	"	604	151	150	60,3	60,2	+0,1
"	753	154	599	597	92,8	93,4	—0,6
"	"	253	500	498	87,9	88,6	—0,7
"	"	352	401	400	82,3	83,0	—0,7
"	"	451	302	301	75,5	76,0	—0,5
"	"	465	288	287	74,4	74,8	—0,4
"	"	223	430	429	84,1	84,7	—0,6
Alkohol	755	154	601	599	71,9	72,4	—0,5
"	"	258	497	495	67,4	67,8	—0,4
"	"	357	398	397	62,4	62.8	—0.4
"	"	457	298	297	56,1	56.3	—0.2
"	"	353	402	401	62,5	63,0	—0,5
"	"	162	593	591	71,9	72,2	—0.3
Schwefelkohlenstoff	"	155	600	598	38,7	39,1	—0.4
"	"	253	502	500	33.7	33,9	—0,2
"	"	358	397	396	27.4	27,5	—0.1
"	"	459	295	294	20,0	19,5	+0,5

*) Relation des expériences etc., tom. 1, pag. 574—581, planche 8. Paris 1847.

Die Uebereinstimmung mit Regnault's Bestimmungen ist eine sehr nahe; doch fällt sogleich auf, dass die Meyer'schen Zahlen fast alle etwas niedriger sind (im Durchschnitt 0,4⁰—0,5⁰). Der Verfasser erklärt diese Abweichung aus einem Wärmeverlust, welcher dadurch entsteht, dass der Kolben, in welchem die Bestimmung vorgenommen wird, an die umgebende Luft Wärme abgibt.

Einen neuen Exsiccator, in welchem der darin erkaltete Tiegel auch gewogen werden kann, hat Gust. J. A. Artopé *) construirt. Der Apparat bietet den Vortheil, dass der Tiegel sammt seinem Inhalte auch während der Wägungen stets in völlig trockener Luft sich befindet, also weder während des Transportes aus dem Exsiccator auf die Wageschale noch während der Wägung selbst Feuchtigkeit condensiren kann.

Construction und Gebrauch des leicht herzustellenden Apparates werden durch Fig. 3 und 4 (auf Taf. II) veranschaulicht. Eine Flasche, deren Hals nur so weit ist, dass die zu wägenden Tiegel hindurchgehen, ist zu einem Drittel mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. In dem freien Raum des Gefässes hängt ein aus Platindraht construirter Korb a, dessen Hängedraht b durch die Oeffnung einer Kupferplatte c, welche auf den umgebogenen Hals geschliffen ist, hindurchgeht und über dieser Platte mit einer Oese d versehen ist, durch die ein starker Platindraht quer hindurchgeht, also auf der Platte ruht und den Korb trägt. Der Hängedraht ist weiter oben nochmals zu einer Oese gebogen. Der Apparat ist mit einer Glasglocke geschlossen, deren starker Rand auf den Bug der Flasche aufgeschliffen ist. Damit sich der Draht b sammt dem Korbe a bequem aus der Flasche herausnehmen lässt, hat die Kupferplatte c von vom Centrum nach der Peripherie einen Einschnitt, der es erleichtert, nach Lichtung der Kupferplatte diese Manipulation auszuführen.

Die Handhabung des neuen Exsiccators ergibt sich aus dem Gesagten und aus den Abbildungen so klar, dass ich darüber nichts mehr hinzuzufügen habe.

Ein verbessertes Kautschuk-Löthrohrgebläse haben Armin Junge und K. Mitzopulos**) beschrieben. Dasselbe besteht aus drei Theilen, einem Gummiblasebalge, dem Stative für die Löthrohrspitze und dem Regulator. Die beiden ersteren sind wie bei gewöhnlichen Gebläsen eingerichtet.

*) Dessen Inauguraldissertation über „Augithaltige Trachyte der Anden." Göttingen E. A. Huth 1872.

) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **31, 18 und Chem. Centralbl. [3. Folge] **3**, 182.

An Stelle des in der Regel aus Gummi gefertigten Regulators wenden die Verfasser eine 0,15 Meter hohe und 0,09 Meter weite Flasche an, deren Hals etwa 0,04 Meter weit ist. In letzteren passt ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen. Durch diesen gehen zwei knieförmig gebogene Glasröhrchen, welche mit Gummischläuchen in Verbindung stehen, von denen der eine nach dem Spitzenstative, der andere nach dem Blasebalge führt. In dem ersteren Schlauche befindet sich das Wesentliche der ganzen Einrichtung, nämlich drei nach beiden Seiten hin zu Spitzen mit feiner Oeffnung ausgezogene Glasröhrchen. Wird nun durch den anderen Schlauch Luft stossweise in die Flasche eingepresst, so kann sie aus derselben nur entweichen, indem sie durch die sechs feinen Oeffnungen der Glasröhrchen tritt, welche im anderen Schlauche eingeschaltet sind. Da aber durch die feinen Löcher die Luft nicht in demselben Maasse entweichen kann, wie sie eintritt, so erhält die Luft in der Flasche eine gewisse Spannung und strömt durch die Löthrohrspitze constant aus. Die Glasröhrchen sind 0,05 Meter lang und 0,0075 Meter weit.

Dauerhafter wird der Apparat, wenn man anstatt der Glasflasche einen Blechcylinder von 0,1 Meter Höhe und 0,05 Meter Durchmesser anwendet, in dessen Deckel zwei Blechröhren münden. Anstatt der Glasröhrchen kann man dann auch kleine hohle Metallcylinder benutzen, deren Grundflächen je ein feines Loch haben.

Nach den Verfassern dürfte ein derartiges Gebläse vorzüglich für solche von practischem Interesse sein, welche mit einem Löthrohrgebläse zu arbeiten gedenken in Gegenden, wo ein Ersatz respective eine Reparatur der betreffenden Instrumente schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist.

Zu Schmelzpunktsbestimmungen empfiehlt E. Kopp *) statt des Schwefelsäure- oder Oelbades das Quecksilberbad, welches den Vorzug eines besseren Leitungsvermögens hat und nicht die störenden dicken Dämpfe entwickelt.

Die Krystalle oder das Pulver werden einfach auf das Quecksilber gelegt und mit einem aus dünnem Glas geblasenen Trichterchen bedeckt, um den Luftwechsel und die Abkühlung von aussen her zu verhüten. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt sind besonders leicht zu beobachten, wenn die Substanz beim Schmelzen durchsichtig und beim Erstarren wieder undurchsichtig wird. — Der Erweichungspunkt ist bei Anwendung

*) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 5, 645.

des Quecksilberbades überall sehr leicht zu bestimmen. Die Substanz wird geschmolzen, in ein kleines konisches Capillarröhrchen gebracht und erstarren gelassen. Das Röhrchen wird nun ungefähr $^1/_2$—1 Centimeter unter das Niveau des Quecksilbers getaucht und das Bad langsam erhitzt. Sowie die Temperatur den Grad erreicht, bei welchem die Substanz zu erweichen oder zu schmelzen beginnt, treibt der Druck des Quecksilbers dieselbe in die Höhe; sie erhebt sich über das Niveau des Metalles und wird sichtbar. Natürlich muss der Umstand berücksichtigt werden, dass das Quecksilber in der Capillarröhre sich nicht bis zum Niveau des Bades erhebt; die Menge der eingeschlossenen Substanz darf daher nicht zu gering genommen werden.

Die Anwendung des Schwefelnatriums als Löthrohrreagens empfiehlt Jean *). Man schmelzt die zu untersuchende Substanz in der Reductionsflamme mit Borax zusammen, fügt Natriumpolysulfuret hinzu und erhitzt in der Reductionsflamme weiter; es werden so je nach den vorhandenen Metallen klare Sulfosalze oder opake Massen von verschiedener Färbung erhalten.

Nach des Verfassers Untersuchungen liefern: Eisen, Blei, Wismuth, Nickel, Kobalt, Palladium, Thallium, Silber, Kupfer, Uran etc. eine braune opake Masse; Zink eine weisse opake; Cadmium eine in der Hitze scharlachrothe, in der Kälte gelbe; Mangan eine schmutzig kastanienbraune; Gold und Platin eine klare, durchscheinende, mahagonifarbene; Zinn eine durchscheinend gelbbräunliche; Chrom eine grüne; Arsen und Antimon eine farblose klare; Vanad und Iridium eine blutrothe.

Einen Kitt zum Dichten von Korkstopfen, welcher sich namentlich bei Chlorentwickelungen bewähren soll, empfiehlt Otto Facilides **). Eine in der Wärme bereitete syrupdicke Lösung von Schellack und eine eben solche von Kautschuk in Benzin werden einzeln dargestellt und dann gemischt. Die Korkstopfen werden mittelst eines Pinsels mehrmals mit dieser Masse bestrichen, jedoch mit der Vorsicht, das man vor dem Auftragen eines neuen Anstriches den vorhergehenden erst ganz trocken werden lässt.

---

*) San Francisco Scientific Press **23** No. 13 und Dingl. polytechn. Journ **203**, 242.

) Archiv d. Pharm. [2. Reihe] **150, 151.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Zur Bestimmung des Schwefels hat W. G. Mixter *) eine Methode vorgeschlagen, welche auf ziemlich demselben Principe beruht wie die von A. Sauer in dieser Zeitschrift **12**, 32 mitgetheilte; Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrome, Oxydation der gebildeten schwefligen Säure mittelst Broms und Bestimmung der resultirenden Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt **).

Wenn nun auch bei der relativen Einfachheit des Sauer'schen Apparates bei gleicher Genauigkeit der Resultate Niemand sich des complicirteren Mixter'schen bedienen wird, so ist doch eine Beschreibung des letzteren am Platze, zumal da man aus den von Mixter mitgetheilten, bei Verbrennung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff erhaltenen Zahlen ein Urtheil über die Genauigkeit seiner Methode erhält, während Sauer nur Belegzahlen mittheilt, die bei Schwefelbestimmungen in Substanzen mit unbekanntem Schwefelgehalt von ihm erhalten wurden.

Fig. 5 (Taf. II) stellt den Mixter'schen Apparat dar. Die Flasche a fasst 4—10 Liter (je nach der Menge des erforderlichen Sauerstoffes); ihr Hals muss weit genug sein, um einen Stopfen von 35—40^{mm} Durchmesser aufnehmen zu können. Dieser Stopfen ist dreifach durchbohrt; eine Bohrung trägt den aus ziemlich dünnem Glasrohr von etwa 14^{mm} Durchmesser gefertigten Kühler b, dessen oberes Ende sich zu einer Kugel erweitert. In letztere ragt das Verbrennungsrohr c d aus schwer schmelzbarem Glase und mit einer lichten Weite von 12—15^{mm} herein; es ist mittelst eines Ringes aus schwarzem Kautschuk luftdicht in b eingefügt; der Theil c misst von Biegung zu Biegung 18 Centimeter und ist mit einer mit Asbest ausgefütterten Rinne von Eisenblech versehen; der Theil d ist 35—40 Centimeter lang; der Draht bei l dient zur Befestigung. An d ist das U-förmige Rohr e befestigt und zwar bei k mittelst eines über beide Röhren gehenden Stückes Kautschukschlauch. e ist schwach geneigt, damit nicht etwa Flüssigkeit an die Kautschukverbindungen gelangen kann. Das Rohr f, an beiden

*) Americ. Journ. of science and arts [3] 4, 90. Vom Verf. eingesandt.

**) Anfänglich von Mixter angestellte Versuche, statt Brom Salpetersäure zur Oxydation der schwefligen Säure zu verwenden, lieferten schlechte Resultate.

Enden bis zu 10^{mm} lichter Weite ausgezogen, verbindet e mit a, ausser f mündet noch ein dünnes Glasrohr i in e. Kurz vor der Einmündung in e ist f zerschnitten und durch einen Kautschukschlauch zusammengehalten, so dass sich der Apparat bei k leicht auseinander nehmen lässt, ohne dass irgend ein Verschluss undicht wird. Auf der Flasche a endlich befindet sich noch die Sicherheitsröhre j, durch welche von aussen Luft eintreten kann, wenn sich das Gasvolum im Apparate vermindert. Die Kautschukstopfen und -verbindungen müssen durch Auskochen in Natronlauge von anhängendem Schwefel befreit sein.

Zur Ausführung des Versuches wird nun zunächst die Flasche a über Wasser mit Sauerstoff gefüllt, dann wenn nöthig noch an den inneren Wandungen durch Ausspülen mit destillirtem Wasser befeuchtet und etwas Brom (einige Tropfen) hinein gebracht. Man setzt nun den Apparat zusammen und lässt durch die b umgebende äussere Kühlerröhre einen schwachen Wasserstrom fliessen. Die Substanz wird, falls sie nicht flüchtig ist, in einem Platinschiffchen in die Röhre d gebracht, welches jedoch nur so hoch sein darf, dass die obere Hälfte der Röhre d für die Circulation des Sauerstoffes frei bleibt. Der Theil c der Verbrennungsröhre wird nun allmählich erhitzt und das Erhitzen bis zur Beendigung der Verbrennung fortgesetzt. Die erhitzte aufsteigende Röhre wirkt wie ein Schornstein, die heissen Gase strömen in derselben empor, gelangen in das Kühlrohr b und fallen darin nieder, so dass eine fortwährende Circulation von Gasen über die erhitzte Substanz stattfindet. Es ist wichtig, die Substanz zu verbrennen, ohne dass irgend beträchtliche Mengen abdestilliren; man kann deshalb ein Stückchen Holz auf den am nächsten an l befindlichen Theil der Probe legen oder die Schicht der Substanz in diesem Theil des Schiffchens ganz dünn machen und dieselbe so rasch als thunlich erhitzen. Um am Anfange der Verbrennung sicher einen grossen Ueberschuss von Sauerstoff im Rohre d zu haben, lässt man durch das Röhrchen i aus einem Gasometer Sauerstoff einströmen bis der weisse Rauch, der bald im Kühler b erscheint, nach a übergegangen ist. Die dichteren Verbrennungsproducte senken sich auf den Boden der Flasche und verdrängen für einige Zeit den Sauerstoff, wodurch die Circulation erhöht wird. Gegen Ende der Operation steigert man die Hitze. Sollten sich in c Wassertropfen ansammeln, so sind dieselben durch vorsichtiges Erhitzen zu verflüchtigen, damit sie nicht bis zur heissen Stelle der Röhre gelangen und deren Zerspringen hervorrufen. Ist das Hauptproduct der Verbrennung Kohlensäure, so verändert sich das Volum des

Gases in dem Apparat fast nicht; wird aber Wasser und Schwefelsäure in grosser Quantität gebildet, so vermindert sich das Volum und es tritt Luft durch das Sicherheitsrohr ein.

Die meisten festen Körper liefern, wenn man sie allein in einem offenen Schiffchen erhitzt, flüchtige Producte, welche dann nicht völlig verbrennen; mischt man dieselben mit einer geeigneten Menge Sand, so verbrennen sie langsam und vollständig. Flüssigkeiten bringt man in kleine Röhrchen, welche am einen Ende zugeschmolzen, am anderen Ende zu einer 2—3 Zoll langen Capillarröhre ausgezogen sind. An der Spitze dieser Capillarröhre befestigt man ein Stückchen Platinschwamm, um die Oxydation zu erleichtern. Die Flüssigkeit darf den weiteren Theil des Röhrchens höchstens zu zwei Dritttheilen ausfüllen. Bei Verbrennung sehr flüchtiger Substanzen wird zunächst der 10 Centimeter lange Theil l d des Verbrennungsrohres zu dunkler Rothgluth erhitzt und durch i Sauerstoff zugeleitet, hierauf öffnet man bei k, schiebt dann das die Flüssigkeit enthaltende Röhrchen ein, bis der Platinschwamm gerade an die erhitzte Stelle kommt und schliesst den Apparat wieder. Durch vorsichtiges Erwärmen des leeren Theiles des die Flüssigkeit enthaltenden Röhrchens bringt man diese zur langsamen Verflüchtigung, so dass der Platinschwamm in stetem Glühen erhalten wird. Sobald sich in a eine Wolke von Verbrennungsproducten zeigt, hört man auf Sauerstoff zuzuleiten.

Nach Beendigung der Operation lässt man den Apparat etwa 2 Stunden ruhig stehen, bis sich der Rauch völlig niedergeschlagen hat. Ist kein Bromgeruch zu bemerken, wenn man bei k öffnet, um das Schiffchen oder Röhrchen herauszunehmen, so giesst man durch ein an Stelle von j einzusetzendes Trichterrohr einige Tropfen Brom ein und lässt das Ganze einige Zeit stehen, um sicher zu sein, dass alle Schwefelverbindungen völlig oxydirt sind und dass die Schwefelsäure sich niedergeschlagen hat.

Man spült nun die Röhren d und e in ein Becherglas aus, giesst dies Spülwasser durch b und wascht gut nach, lüftet dann den grossen Kork, spült den äusseren Theil von b sowie f ab und wascht schliesslich die Flasche a gut aus. Die sämmtlichen Waschwasser, die 500 CC. nicht zu übersteigen brauchen, werden vereinigt, zur Verringerung des Volumens eingedampft soweit erforderlich, wenn nöthig filtrirt und das Filtrat dann mit Chlorbaryum gefällt.

Im Falle die Substanz einen Rückstand hinterlässt, löst man denselben in Königswasser, entfernt die Salpetersäure durch Abdampfen mit

starker Salzsäure, scheidet die etwa vorhandene Schwefelsäure in bekannter Weise ab und bestimmt sie.

Explosionen hat man beim Arbeiten mit des Verfassers Apparat nicht zu befürchten, sofern man Sorge trägt, dass das Verbrennungsrohr heiss genug ist, um brennbare Dämpfe zu verbrennen. Zweckmässig ist es, mit jeder zu verbrennenden Substanz in einer grossen geneigten, an beiden Enden offenen Röhre einen Vorversuch zu machen, um die Art und Weise kennen zu lernen, wie man bei der Verbrennung im Apparate zu verfahren hat.

Verfasser hat gefunden, dass wenn Sauerstoff, bereitet aus einer Mischung von chlorsaurem Kali und Braunstein oder aus chlorsaurem Kali allein (Anwendung von Kautschukstopfen oder Verbindungen wurde vermieden) einige Zeit lang in einer wenige Tropfen Brom und etwas Wasser enthaltenden Flasche stehen gelassen wurde, das Wasser nachher auf Zusatz von Chlorbaryum eine schwache Trübung gab. Weder das Brom noch die Lösung des chlorsauren Kali's gab eine Reaction auf Schwefelsäure, der Braunstein aber enthielt eine Spur Schwefel. Nach Verbrennungen von Alkohol und Zuckerkohle in des Verfassers Apparat wurde mit Chlorbaryum ein Niederschlag erhalten, der augenscheinlich nicht stärker war als der mit Sauerstoff allein erhaltene und jedenfalls viel zu gering, um auf das Resultat einen für gewöhnliche Zwecke in Betracht zu ziehenden Einfluss zu haben. Es ergibt sich daraus, dass man mit der nöthigen Vorsicht recht gut Kautschukstopfen anwenden kann.

Der Verfasser theilt folgende von ihm nach seiner Methode erhaltenen Resultate mit:

1. Schwefel.

	Angewandt Substanz:	Gefunden Procente Schwefel:
I.	0,2070 Grm.	99,76
II.	0,2807 «	99,92
III.	0,4951 «	99,93
IV.	0,5882 «	100,02.

Der zu diesen Bestimmungen verwandte Schwefel war durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff und nachheriges Umschmelzen gereinigt.

2. Schwefelkohlenstoff.

	Angewandt Substanz:	Gefunden Procente Schwefel:
I.	0,7725 Grm.	84,12
II.	0,4598 »	84,16.

Der Gehalt des Schwefelkohlenstoffs an Schwefel beträgt nach der Berechnung 84,21 Procent.

Die angewandte Substanz war durch Destillation über Chlorcalcium und Aetzkalk gereinigt worden und zeigte einen constanten Siedepunkt.

3. Schwefelkies.

	Angewandt Substanz:	Gefunden Procente Schwefel:
I.	0,0658 Grm.	51,20
II.	0,0597 »	51,26.

Bei I. war die Substanz mit 1,3 Grm., bei II. mit 2,0 Grm. Zuckerkohle gemischt worden, die nach der ersten Verbrennung hinterbleibenden geringen Rückstände waren nochmals mit etwas Zuckerkohle gemischt und verbrannt worden. Die schliesslich hinterbleibenden Rückstände lieferten nach dem Auflösen in Königswasser und Verdampfen bis fast zur Trockne keine Reaction mit Chlorbaryum.

Bei Bestimmung des Schwefels in demselben Schwefelkies nach gewöhnlicher Methode waren 51,28; 51,40 und 51,27 Procent Schwefel gefunden worden.

4. Bituminöse Kohle.

	Angewandt Substanz:	Gefunden Procente Schwefel:
I.	0,6640 Grm.	2,97
II.	0,7860 »	2,99.

In der zurückbleibenden Asche wurde kein Schwefel gefunden.

5. Wolle von South-Down-Schafen.

	Angewandt Substanz:	Gefunden Procente Schwefel:
I.	0,4640 Grm.	3,44
II.	0,4675 »	3,46.

Die Wolle war durch Waschen mit Seife und dann mit Aether gereinigt und hierauf bei 100⁰ getrocknet worden. Wolle schwillt durch die Hitze so auf, dass sie sich schlecht im Schiffchen verbrennen lässt, man bringt sie deshalb zweckmässig in eine am einen Ende zugeschmolzene Röhre.

6. Tabak.

	Angewandt Substanz:	Gefunden Procente Schwefel:
I.	2,0720 Grm.	0,37
II.	2,1370 «	0,36.

Tabak wird zweckmässig mit Sand vermischt. Die Asche enthält bei weitem den grössten Theil des Schwefels; es wurden in den Verbrennungsproducten nur gefunden in I. 0,11 Procent und in II. 0,03 Procent.

Zum Nachweise des Jods. Bekanntlich hat Henry Chamäleonlösung zur Freimachung des Jods behufs Nachweisung mittelst der Jodamylumreaction empfohlen. (Vergl. R. Fresenius qualit. Analyse 13. Aufl. p. 245). Tilden*) empfiehlt dasselbe Reagens neuerdings zu gleichem Zwecke; die von ihm verwandte Chamäleonlösung hat eine Concentration von 1 : 1200 — 1400 und er gibt an es lasse sich so noch $^1/_{100000}$ Jod nachweisen. Somit wäre die Empfindlichkeit der Reaction bei Anwendung von Chamäleonlösung zum Freimachen des Jods weit geringer als bei Verwendung einer concentrirten Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat, denn nach den Untersuchungen von R. Fresenius**) lässt sich auf dem letzt angegebenen Wege $^1/_{528000}$ Jod noch deutlich nachweisen.

Das Spectrum der Borsäure ist schon früher von Th. Simmler eingehend studirt und beschrieben worden (vgl. diese Zeitschr. **1**, 354). Neuerdings hat sich auch Lecoq de Boisbaudran***) mit diesem Gegenstande beschäftigt und namentlich Messungen der Wellenlänge von den Hauptlinien vorgenommen. Ich verweise bezüglich derselben auf die Originalabhandlung, da diese nichts analytisch wichtiges enthält.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Darstellung chemisch reinen Traubenzuckers. Nach Angabe von H. Schwarz†) löst man Rohrzucker in Weingeist von 80 %, zu dem

*) Journ. Pharm. Chim. [4] **15**, 306 und Chem. Centralblatt [3] **8**, 537.
) Ann. Chem. Pharm. **102, 184.
***) Compt. rend. **76**, 833.
†) Polytech. Notizblatt **1872**, pag. **383**.

man etwas Salzsäure gesetzt hat. Der Zucker löst sich allmählich auf und nach einiger Zeit scheidet sich chemisch reiner Traubenzucker aus. Bestätigt sich die Angabe, so ist allen Chemikern, die häufig mit Zuckerbestimmungen zu thun haben, damit ein grosser Dienst geleistet.

Ueber das Verhalten einiger Alkaloide gegen Zucker und Schwefelsäure. Hierüber macht R. Schneider*) folgende interessante und wichtige Mittheilungen:

Morphium. Bringt man zu einem auf eine Porzellanplatte aufgetragenen Tropfen concentrirte reine Schwefelsäure, einige Milligramme eines aus 1 Th. Morphin und 6—8 Th. Zucker bereiteten innigen Gemenges, so färbt sich dieses sofort schön purpurroth. Die Farbe, deren Intensität so gross ist, dass von einer Bräunung des Zuckers nichts bemerkt wird, hält sich einige Zeit ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) unverändert; allmählich geht das Purpurroth in Blauviolett, dann in schmutzig Blaugrün über, schliesslich erscheint die Flüssigkeit schmutzig gelb. Die Farbenveränderungen sind die Folge der Anziehung von Feuchtigkeit durch die Schwefelsäure, denn fügt man der purpurrothen Substanz eine Spur Wasser hinzu, so treten schnell die eben erwähnten Farbennüancen in derselben Reihenfolge auf. Die Reaction tritt noch mit 0,0001 bis 0,00001 Grm. Morphin deutlich ein. — Kommt es darauf an, in verdünnten Lösungen von Morphinsalzen die Base nachzuweisen, so ist es am besten, in ein Tröpfchen der Lösung soviel Zucker einzutragen, als sich darin zu lösen vermag, darauf dicht neben die Probe ein Tröpfchen concentrirte Schwefelsäure zu bringen und durch Neigen des Gefässes zu bewirken, dass beide Flüssigkeiten sich an den Rändern berühren. Sehr bald zeigt sich an der Berührungsgrenze eine schön rosenrothe Zone, je nach der vorhandenen Morphinmenge von hellerem oder tieferem Farbenton.

Codeïn verhält sich dem Morphin ähnlich, doch tritt die Reaction beim Codeïn am deutlichsten dann ein, wenn die Schwefelsäure nicht den höchsten Concentrationsgrad besitzt oder wenn überhaupt ein wenig Wasser zugegen ist; am schönsten, wenn man ein Körnchen Codeïn mit ein paar Tropfen mässig concentrirter Zuckerlösung übergiesst und dann einige Tropfen Schwefelsäure zufügt. Erst nach einer halben Stunde nimmt die Intensität der Farbe ab; diese geht zunächst in ein schmutziges

*) Poggendorff's Annalen Bd. 147, pag. 128.

Blauviolett und schliesslich in gelblich Braun über. —. Ebenso schön gelingt die Reaction, wenn man kaum 1 Milligramm Codeïn in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure vertheilt und dann einen Tropfen einer concentrirten Zuckerlösung so zugibt, dass sie von der Seite in die Schwefelsäure eindringt: alsbald erscheint die Grenze der Zuckerlösung von einer rosenrothen Zone umsäumt.

Eine Verwechselung mit Morphin scheint nach dem Verfasser ausgeschlossen, da das Codeïn aus alkalischer Lösung leicht auf Chloroform übertragen wird, was bekanntlich beim Morphin nicht der Fall ist.

Narceïn und Narcotin zeigen wie die übrigen Opiumbasen gegen Zucker und Schwefelsäure kein charakteristisches Verhalten. Dasselbe gilt von sämmtlichen Chinabasen, dem Strychnin, Brucin, Atropin, Colchicin, Emetin und Pikrotoxin.

Aconitin. Wird 1 Milligramm Aconitin in einem Tropfen mässig concentrirter Zuckerlösung vertheilt, und dann ein Tröpfchen concentrirter Schwefelsäure eingebracht, so zeigt sich an der Grenze zwischen Zuckerlösung und Schwefelsäure eine schön rosenrothe Zone, deren Farbe jedoch ziemlich schnell in schmutzig Violett und Braun übergeht. Dies Verhalten ist nach Schneider höchst charakteristisch. Eine Verwechselung mit Morphin oder Codeïn ist nicht möglich, denn bedient man sich zur Abscheidung der Basen des Verfahrens von Dragendorff, so gehen nur Aconitin und Codeïn — nicht Morphin — aus alkalischer Lösung auf Benzol über; Aconitin und Codeïn aber können sehr gut von einander getrennt werden, da das erstere in Wasser fast unlöslich ist, während Codeïn sich besonders in heissem Wasser leicht auflöst.

Delphinin. Zerreibt man auf einer Porzellanplatte ein Körnchen Delphinin in einem Tropfen concentrirter Zuckerlösung und lässt dann mitten in die Zuckerlösung ein Tröpfchen concentrirter Schwefelsäure fallen, so entsteht ein anfangs gelber, bald gelbbraun werdender Fleck, der sich allmählich mit einem schmutzig grünen Saume umkleidet. Lässt man nun, wenn diese Erscheinung eingetreten ist, da wo die Schwefelsäure eingetragen wurde, ein Tröpfchen Wasser einfallen, so färbt sich der bis dahin bräunliche Fleck prachtvoll grün. Diese Grünfärbung, die freilich schnell in Braun übergeht, ist in hohem Grade bezeichnend für das Delphinin.

Chelerythrin gibt eine wenig charakteristische und wenig beständige schmutzig blauviolette Färbung.

Chelidonin. Vertheilt man ein Körnchen dieses Alkaloids in einem Tropfen concentrirter Zuckerlösung und lässt von der Seite einen Tropfen Schwefelsäure zutreten, so erscheint an der Uebertrittsstelle eine schön rothviolette Färbung. Bei Anwesenheit von etwas mehr Chelidonin ist die Farbe anfangs prachtvoll blauviolett und die Erscheinungen sind ziemlich ähnlich denen, die bei der Behandlung des Strychnins mit Schwefelsäure und Kalium-Bichromat eintreten.

Bringt man umgekehrt zu Chelidonin, gelöst in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure, concentrirte Zuckerlösung, so beobachtet man nur eine wenig charakteristische Bräunung. Ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure ist mithin dem Eintreten der charakteristischen Färbung hinderlich.

Zu vergessen ist bei diesen Reactionen nicht, dass ausser den Gallensäuren, nach den Untersuchungen von Schultze*), auch die Proteïnkörper, fette Oele, so namentlich Mandelöl, Olivenöl, Mohnöl, Rüböl und Hanföl, gegen Zucker und Schwefelsäure ein ähnliches Verhalten zeigen.

Zur Prüfung der Chininsalze auf Morphingehalt gibt H. Hager**) folgende Vorschrift: Man verdünnt circa 5 CC. einer gesättigten Ferridcyankaliumlösung mit 20 — 25 CC. Wasser, gibt dazu 10—15 Tropfen Eisenchloridlösung und 5 Tropfen reine Salzsäure. Ist die Mischung eine klare bräunliche oder gelbgrünliche Flüssigkeit, so kann sie sofort als Reagens verbraucht werden, ist sie aber wie gewöhnlich trübe oder dunkel gefärbt, so muss sie zuvor filtrirt werden. Dieses Reagens hält sich vor Licht geschützt lange Zeit. Verdorben ist es wieder trübe geworden, also in diesem Zustande leicht zu erkennen. — Von dem Chininsalz, welches man auf einem Bogen Papier zuvor gut gemischt hat, nimmt man 0,5—0,1 Grm. in kleineren Partikeln und übergiesst es in einem Proberöhrchen mit mehreren Cubikcentimetern der Reagenslösung. Tritt nach dem Durchschütteln nicht sogleich Bläuung ein, so stellt man das Röhrchen 5 Minuten bei Seite. Nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit, wenn Morphin oder eine andere desoxydirende Substanz gegenwärtig, blau gefärbt. Um sicher zu gehen, wiederholt man den Versuch, nimmt aber dazu nur staubig kleine Partikeln des Chininsalzes. — Die blaue Farben-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71, pag. 266.
**) Pharm. Centralhalle 1872, pag. 369.

reaction gehört dem Morphin nicht allein an, auch andere Stoffe erzeugen mit dem Reagens eine ähnliche Reaction, keines aber so schnell wie Morphin. Hat man eine blaue Reaction erhalten, so kann man dann das Chininsalz näher auf seine Verunreinigungen untersuchen. Jedenfalls ist das Chininsalz dann verwerflich. Dass gerbsaures Chinin nicht in der angegebenen Weise geprüft werden kann, bedarf kaum der Erwähnung.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber Stickstoffbestimmung in stickstoffreichen Körpern. Märcker*) hat vergleichende Stickstoffbestimmungen durch Verbrennen mit Natronkalk und nach der Dumas'schen Methode ausgeführt. Bei dem Will-Varrentrapp'schen Verfahren wurde das gebildete Ammoniak theils durch Titriren, theils mittelst Platinchlorids bestimmt. Versuche mit schwefelsaurem Ammon ergaben nach beiden Methoden nahezu gleiche Resultate, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wurde, da sonst bekanntlich Ammoniak leicht zersetzt wird. Bei kohlenstoffhaltigen und stickstoffreichen Körpern (Kleber) erhält man leicht beim Verbrennen mit Natronkalk und nachherigem Titriren zu niedrige Resultate, weil sich anilinartige Producte bilden, die sich dem Titriren entziehen. Die Bestimmung mit Platinchlorid gibt aber auch hier sichere und mit der Dumas'schen Methode übereinstimmende Resultate. Mit noch ungünstigeren Verhältnissen hat man bei der Bestimmung des Stickstoffes im Fleische zu thun. Hier ist ausser der Dumas'schen Methode einzig und allein die Bestimmung mit Platinchlorid zu empfehlen. — O. Nasse**) bediente sich bei seiner interessanten Arbeit über die Eiweisskörper der Will-Varrentrapp'schen Methode. Er sagt: «Bei der Bestimmung des Ammoniaks in der vorgelegten Salzsäure befolgte ich jedoch nicht die ursprüngliche Vorschrift, sondern einen viel einfacheren und bequemen, von Märcker zuerst eingeschlagenen Weg: der Inhalt des Kugelapparates wird in eine Schale gespült, zur Trockne verdampft und der zurückbleibende Salmiak mit salpetersaurem Silberoxyd titrirt.» Die Priorität dieser Modification kommt jedoch nicht Märcker, sondern

---

*) Chem. Centralblatt 1872, pag. 726.

**) Archiv d. Physiologie Bd. 6, pag. 595.

F. Mohr zu. S. dessen Lehrbuch der Titrirmethode. II. Aufl. 1862. pg. 363. 486. 489.

S. W. Johnson *) empfiehlt als Ersatz des Natronkalks, dessen Darstellung und Verwendung nicht frei von Schwierigkeiten und Missständen ist, eine Gemenge von trocknem kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron mit Kalkhydrat. Die Analysen, welche Verfasser mit Hippursäure, Fischguano, Ferrocyankalium, theils durch Verbrennen mit Natronkalk, theils nach seiner Methode durch Verbrennen mit einer Mischung von gleichen Gewichten trockner Soda und Kalkhydrat ausführte, gaben vollständig übereinstimmende Resultate.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Die quantitative Bestimmung des Asparagins. Auf die bekannte Thatsache, dass Asparagin beim längeren Kochen mit Salzsäure in Asparaginsäure und Ammoniak zerfällt und dass erstere von bromirter Natronlauge nicht angegriffen wird, gründet R. Sachsse **) eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Asparagins, indem er auf die mit Salzsäure gekochte Asparaginlösung das Verfahren von Knop ***) anwendet. 14 Gewichtstheile des frei gewordenen Stickstoffs entsprechen mithin 132 Gewichtstheilen wasserfreien Asparagins. Zur Prüfung wurde zunächst mit chemisch reinem wasserfreiem Asparagin gearbeitet; 0,037—0,3 Grm. desselben wurden in 100 CC. Wasser gelöst, mit 10 CC. gewöhnlicher Salzsäure 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, und darauf mit der genau nach Knop's Vorschrift frisch bereiteten Bromlauge zersetzt. Die mitgetheilten Resultate sind vollständig befriedigend. — Zur weiteren Prüfung wurde Erbsenpulver auf je 10 Grm. mit 0,05—0,25 Grm. Asparagin gemischt und die Extraction zunächst nach folgendem Verfahren bewerkstelligt: Man kocht die gepulverten Erbsen mit 200 CC. einer Mischung gleicher Volumtheile Wasser und gewöhnlichen Alkohols $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler aus, nimmt dann vom Feuer und mischt noch heiss mit 5 CC. einer kalt gesättigten alkoholischen Sublimatlösung, die man mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt hat. Nach gründlichem Schütteln filtrirt man ohne weiteres durch ein ziemlich grosses

*) The American Chemist. Vol. III. Nro. 5, pag. 161.

**) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 6, pag. 118.

***) Diese Zeitschrift Bd. 9, pag. 225.

Faltenfilter. Nachdem Alles abgelaufen ist, wäscht man den Rückstand auf dem Filter mit nochmals 200 CC. derselben heissen Alkoholmischung und sodann 3—4 mal mit kaltem Wasser aus. Man erhält so etwa 500—550 CC. Filtrat und Waschwasser, die man in einer Schale auf dem Wasserbade verdunstet. Den Rückstand löst man, soweit er sich lösen will, in möglichst wenig Wasser und bringt alles in ein Becherglas, wobei man darauf achtet, dass das Volum der Flüssigkeit 50 CC. nicht erheblich übersteigt. Man leitet darauf H_2S ein, filtrirt und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser lasse man nicht mehr als 110—120 CC. betragen.

Die weiteren Versuche zeigten nun, dass die Erbsen, und wahrscheinlich auch andere Pflanzen, einen Körper enthalten, der für sich schon durch bromirte Lauge unter Stickstoffentbindung zersetzt wird. 10 Grm. Erbsenpulver in der oben angegebenen Weise behandelt, gaben, ohne dass der Auszug mit Salzsäure gekocht wurde, beim Behandeln mit bromirter Lauge im Durchschnitt 0,0037 Grm. Stickstoff. Asparagin ist in den Erbsen nicht enthalten, denn man erhält bei Anwendung reinen Erbsenpulvers genau so viel Stickstoff, wenn man, ohne mit Salzsäure zu kochen, mit Bromlauge schüttelt, als wenn man vor dem Schütteln mit Salzsäure kocht, wie der Verfasser durch Versuche dargethan hat. Es fragt sich nun, ist man sicher, dass man den aus dieser unbekannten Quelle stammenden Stickstoff nicht mit jenem aus Asparagin verwechselt. Sollte sich bei der Reihe von Operationen nicht schon ein Theil des Asparagins in Asparaginsäure und Ammoniak zersetzen? Man würde dann beim Schütteln mit Bromlauge ohne vorheriges Kochen mit Salzsäure auch den Stickstoff dieses Ammoniaks miterhalten, also von dem Resultat des Hauptversuchs mehr Stickstoff abziehen als nothwendig wäre. Um hierüber ins Klare zu kommen, vermischte der Verfasser je 10 Grm. Erbsenpulver mit wechselnden Mengen Asparagin und machte mit diesen Mischungen sämmtliche oben genannten Operationen durch, ohne jedoch vor der Behandlung mit Bromlauge mit Salzsäure zu kochen. Im Mittel von 4 Versuchen erhielt derselbe 0,0043 Grm. Stickstoff. Die Differenz zwischen diesen Versuchen und den oben mitgetheilten beträgt jedoch nur 0,0005 Grm. Stickstoff, so dass jedenfalls die Zersetzung des Asparagins vor dem Kochen mit Salzsäure sich auf eine verschwindend kleine Grösse reducirt und vernachlässigt werden kann.

Bei den eigentlichen Controlversuchen wurden darauf je 10 Grm. Erbsenpulver von 0,5—2,5 Proc. Asparagingehalt wie oben behandelt und

die nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Schwefelquecksilbers erhaltene Flüssigkeit, die bei keinem Versuch 120 CC. überstieg, mit 10 CC. Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler 1 Stunde lang gekocht. Ein längeres Kochen gab durchschnittlich mehr Stickstoff als dem zugesetzten Asparagin entsprach. Man lässt darauf vollständig, vor ammoniakalischen Dämpfen geschützt, erkalten, schüttet die Flüssigkeit in das Zersetzungsgefäss und übersättigt schwach mit Kalilösung. In das innere von Knop als Einsatz bezeichnete Gefäss kommt die bromirte frisch bereitete Natronlauge und zwar etwa 25 CC. Von dem erhaltenen Stickstoff wurden 0,0037 Grm., welche das Erbsenpulver für sich allein ausgab, abgezogen und der Rest auf Asparagin berechnet. In allen Versuchen, bei welchen das Kochen mit Salzsäure nicht länger als 1—1,25 Stunde dauerte, wurden sehr befriedigende Resultate erzielt, während bei längerem Kochen (3 Stunden) sich oft ein Ueberschuss von Stickstoff ergab.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffes im Roheisen, Stabeisen und Stahl durch Verbrennung desselben mit Kupferoxyd hat John Parry *) seine Erfahrungen mitgetheilt. Der Verfasser hat die Verbrennungen im Vacuum, welches mit Hülfe der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe hergestellt war, vorgenommen und dadurch bessere Resultate erzielt als nach der gewöhnlichen Methode.

Das Metall (etwa 1 Grm.) wurde längere Zeit in eine Lösung von Kupfervitriol gelegt und der aus einem Gemenge von Kohlenstoff und gefälltem Kupfer bestehende Rückstand auf einem Asbestfilter gesammelt und ausgewaschen. Nun wurde getrocknet und dann die ganze Masse

*) Chem. News 25, 301.

mit etwa 50 Grm. reinen Kupferoxyds gemischt und in ein am einen Ende zugeschmolzenes Verbrennungsrohr gebracht. Das offene Ende des Verbrennungsrohres wurde dann vor der Lampe ausgezogen und durch einen Kautschukschlauch mit einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe in Verbindung gesetzt *).

Nachdem zunächst ein luftverdünnter Raum hergestellt worden war, erhitzte man das Rohr so lange zur Rothgluth, bis die Gasentwickelung aufhörte. Das Gas wurde in einer sorgfältig calibrirten Eudiometerröhre aufgefangen und unter Berücksichtigung der nöthigen Correcturen für Temperatur, Luftdruck und Feuchtigkeit gemessen. Die so erhaltene Zahl diente als Grundlage zur Berechnung des Kohlenstoffgehaltes. Verfasser fand nämlich in allen Fällen, dass das erhaltene Gas ganz aus reiner Kohlensäure bestand. Selbstverständlich war grosse Sorgfalt auf die Verwendung ganz reinen und staubfreien Kupferoxydes verwendet worden.

Versuche, den Kohlenstoffgehalt direct durch Mengen des Eisens mit Kupferoxyd und Verbrennen in der oben angegebenen Weise zu bestimmen, lieferten ungünstige (stets zu niedrige) Resultate.

Der Verfasser theilt die folgenden analytischen Belege mit:

I. Graues Roheisen.

a) 1 Grm. in angegebener Weise behandelt (Dauer der Erhitzung im Vacuum 1 Stunde), lieferte 59,8 CC. Kohlensäure = 3,26 Proc. Kohlenstoff.

b) Beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome nach dem gewöhnlichen Verfahren wurde erhalten 3,28 und 3,264 Proc. Kohlenstoff.

Um die Calibrirung des Eudiometerrohres zu prüfen, wurde folgendermaassen verfahren. Eine leichte Glasflasche von etwa 100 CC. Inhalt wurde mit einem Glashahn versehen, an den sich oben ein Capillarrohr anschloss. Diese Flasche wurde nun vermittelst der Sprengel'schen Pumpe luftleer gemacht, dann brachte man die Spitze des Capillarrohres in das die Kohlensäure enthaltende Eudiometerrohr und öffnete den Glashahn; die Kohlensäure wurde dadurch in die Flasche gesaugt.

Flasche + CO_2 = 23,333 Grm.
Flasche, luftleer 23,274 «

CO_2 . . 0,059 Grm.

entsprechend C = 3,206 Proc.

*) Die genauen Angaben über die Verbindung des Verbrennungsrohres mit der Quecksilberluftpumpe finden sich in dieser Zeitschr. 8, 489 u. 11, 206.

II. Eine andere Probe grauen Roheisens.

a) Verbrennung im Vacuum; das Gas wurde direct in einen gewogenen Kaliapparat gepumpt; gefunden 3,654 Proc. Kohlenstoff.

b) Bei der Verbrennung nach der gewöhnlichen Methode wurden erhalten 3,600 Proc. Kohlenstoff.

III. Da Verfasser es für wahrscheinlich hielt, dass bei der Verbrennung nach dem gewöhnlichen Verfahren Kohlensäure vom Kupferoxyd zurückgehalten werde, so behandelte er 1 Grm. desselben grauen Roheisens, welches zu Versuch I. gedient hatte, mit Kupfervitriollösung und brachte den auf einem Asbestfilter gesammelten, gut ausgewaschenen und nach dem Trocknen mit Kupferoxyd gemengten Rückstand in ein Verbrennungsrohr, welches ausgezogen war, so dass es nach der Trennung vom Sauerstoffapparate leicht mittelst der Löthrohrflamme zugeschmolzen werden konnte. Die Kohlenstoffbestimmung, ausgeführt wie gewöhnlich, ergab 3,228 Proc. Nach Beendigung derselben wurde der Sauerstoffapparat abgenommen, das Rohr zugeschmolzen und dem Erkalten überlassen. Hierauf wurde das Rohr mit der Luftpumpe verbunden, evacuirt und wiederum erhitzt. Es entwickelte sich eine beträchtliche Menge Gas, welches sich jedoch als reiner Sauerstoff ohne jede Spur von Kohlensäure oder Kohlenoxyd erwies.

IV. Eine Probe Rohschienen, welche als ganz durchgepuddeltes Eisen bezeichnet war, ergab bei der Verbrennung

a) im Vacuum 0,1465 Proc. C.

b) nach der gewöhnlichen Methode 0,143 und 0,131 Proc. C.

V. Schmiedeeiserne Panzerplatte. Durch Verbrennung im Vacuum gefunden 0,1426 Proc. C.

VI. Stahl.

a) Die Verbrennung im Vacuum ergab 0,2972 Proc. C.

b) Die Bestimmung auf colorimetrischem Wege nach Eggertz lieferte 0,2800 Proc. C.

Parry zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse:

«Es erhellt aus meinen Versuchen, dass die gewöhnliche Verbrennungsmethode mit Kupferoxyd in Sauerstoffgas sehr genaue Resultate liefert; ich bin jedoch der Meinung, dass durch Anwendung der Sprengel-schen Pumpe noch bessere Resultate erzielt werden können. Wenn

dieses Verfahren auch etwas umständlicher ist und einige Geschicklichkeit in der Ausführung verlangt, so lassen sich doch, sofern die Luftpumpe mit dem Verbrennungsrohre gehörig verbunden wird und die Gasmessröhren sorgfältig calibrirt sind, die Verbrennungen mit grosser Leichtigkeit ausführen.

Verbrennungen nach der gewöhnlichen Methode beanspruchen die ungetheilte Aufmerksamkeit des Analytikers und wegen der vielen Verbindungen besondere Vorsicht gegen Undichtigkeit. Bei Anwendung der Luftpumpe sind, wenn das Vacuum einmal hergestellt ist und bis zum Ende des Versuchs erhalten wird, Fehler in Folge von Undichtigkeiten nicht zu befürchten.

Zu ganz genauer Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von Stahl und Schmiedeeisen sind stets zwei Verbrennungen zu machen; in der Regel führe ich bei Anwendnng der älteren Methode drei Verbrennungen aus.»

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit im Beinschwarz. Da sich Zweifel erhoben haben über die Temperatur, bei welcher die Feuchtigkeit im Beinschwarz bestimmt werden solle und da die Angaben darüber in den Büchern nicht übereinstimmen, hat J. Walz *) einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt, deren Ergebnisse ich hier mittheile:

Eine Probe Beinschwarz verlor binnen 1 Stunde bei

	121° C.	6,85	Proc.	Wasser.**)
Dieselbe verlor binnen 1 Stunde bei	177° C.	6,73	«	« **)
Dieselbe verlor binnen mehr als 1 St. bei	177° C.	6,66	«	« **)
Eine andere verlor binnen 1 St. bei	100° C.	5,68	«	«
Dieselbe verlor binnen 1 Stunde bei	121° C.	5,83	«	«

Eine weitere Probe Beinschwarz wurde nun 6 Stunden lang auf 177° erhitzt, gewogen und unter eine durch Wasser abgesperrte Glasglocke gelegt. Nach 18 Stunden hatte sie 15,24 Proc. Wasser aufgenommen, gab aber binnen $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 100° C. 14,23 Proc. davon wieder ab und als man sie dann noch 1 Stunde lang bei 121° erhitzt hatte, enthielt sie kein Wasser mehr.

---

*) Amer. Chemist und Wittstein's Vierteljahresschrift **21**, 601.

**) Warum der Verf. bei höherer Temperatur niedrigere Zahlen fand bleibt unaufgeklärt. H. F.

Eine andere Probe Beinschwarz verlor durch einstündiges Erhitzen auf 121° C. 6,17 Proc., eine neue Probe derselben Sorte verlor im Exsiccator binnen 24 Stunden 6,18 Proc. Wasser.

Hieraus folgt, dass der Wassergehalt des Beinschwarzes durch einstündiges Erhitzen auf 121° oder durch 24stündiges Verweilen im Exsiccator vollständig ausgetrieben werden kann.

Zur Prüfung des Perubalsams. Für den Apotheker und Droguisten ist es häufig wichtiger zu wissen, ob der Perubalsam überhaupt verfälscht ist als womit er verfälscht ist. Ausserdem kommt es darauf an, dass sich die Prüfung möglichst rasch und ohne Umstände ausführen lässt.

Durch die folgende von H. Hager *) mitgetheilte Prüfungsmethode soll keine der bereits bekannten für überflüssig erklärt werden.

Wenn man in einen Reagircylinder 2—3 CC. Perubalsam und dazu 6—8 CC. Petroleumäther gibt, den Cylinder mit dem Finger schliesst und heftig schüttelt, so scheidet sich sofort bei Beginn der Ruhe die Mischung in eine schwarzbraune Masse und eine klare farblose Schicht. Man giesst die klare farblose Schicht sogleich nach dem Umschütteln in ein weisses Porzellanschälchen ab, wobei man den Cylinder während des Abgiessens umkehren kann, ohne dass auch nur ein Tropfen der braunen, sehr dickflüssigen, zum Theil an der Gefässwandung hängenden Masse mit der klaren Flüssigkeit ausfliesst. Die letztere ist total klar und beinahe farblos, öfters hat sie nur einen leichten Stich in's Gelbliche. Nach dem Abgiessen dauert es über eine Minute, gewöhnlich zwei Minuten, ehe die im Cylinder hängen gebliebene braune Masse zusammenfliesst und sich am Grunde des Gefässes sammelt.

War der Perubalsam mit irgend einem der bekannten Verfälschungsmittel versetzt, so ist das Verhalten folgendes:

Die Petroleumätherschicht ist entweder 1) stärker gelblich oder braun gefärbt oder 2) trübe und der dunkelbraune Rückstand im Reagircylinder fliesst 3) in einigen Tropfen mit der Petroleumätherschicht ab, oder 4) er fliesst nach dem Abgiessen der Petroleumätherschicht schon im Verlaufe einer halben Minute zusammen, oder 5) er hängt sich gar nicht beim Schütteln an die Cylinderwandung, entweder weil er zu dünn-

*) Pharm. Centralh. 13, 393.

flüssig oder weil er scheinbar bröcklich ist. Die Probe dauert kaum 2 Minuten.

Prüfung ätherischer Oele auf fette Oele. Die gewöhnlich angewandten Methoden zur Entdeckung von Verfälschungen ätherischer Oele mit fetten Oelen bestehen bekanntlich darin, dass man entweder einen Tropfen des zu untersuchenden Oeles auf weisses Papier bringt und ganz gelinder Wärme aussetzt oder dass man dasselbe mit der achtfachen Menge Weingeist von 0,823 spec. Gewicht (40° Baumé) mischt. Im ersteren Falle bleibt bei Gegenwart von fettem Oel auf dem Papier ein durchsichtiger Fleck, der beim Erwärmen nicht verschwindet, im zweiten Falle muss eine klare Auflösung entstehen, wenn das Oel unverfälscht ist; enthält dasselbe hingegen Fett, so bleibt dieses ungelöst. Nicht nachgewiesen wird nach dem letzteren Verfahren Ricinusöl, das sich ebenfalls in Alkohol löst. Die erstere Methode kann zu Irrthum Veranlassung geben bei solchen ätherischen Oelen, die durch langes Aufbewahren, wenn auch unbedeutend verharzt sind, ferner selbst bei frischen Oelen, wenn dieselben durch Auspressen der betreffenden Pflanzentheile gewonnen worden sind. So hinterlässt Citronenöl, welches durch Auspressen der Schalen erhalten wurde und welches bekanntlich einen weit lieblicheren Geruch besitzt als das durch Destillation gewonnene, stets einen leichten Fettfleck. Wenn indess wirklich eine betrügerische Verfälschung eines ätherischen Oeles vorliegt, so wird die Menge des beigemengten Fettes doch gewiss mehrere Procente betragen, weil sonst der dem Verfälscher erwachsende Nutzen gar zu unbedeutend wäre und es wird deshalb im Allgemeinen nicht schwer halten, die Gegenwart von fettem Oel zu bestätigen.

Es kann jedoch auch vorkommen, dass ein Ausspruch darüber verlangt wird, wie viel fettes Oel einem ätherischen Oele beigemischt sei. Für derartige quantitative Bestimmungen empfiehlt Ferd. Rhien*) die Destillation des Oeles, welche sich selbstverständlich auch zur qualitativen Prüfung eignet, als das einfachste und sicherste Verfahren.

Man operirt nach Angabe des Verfassers zweckmässig in folgender Weise:

Eine $^1/_2$ Liter fassende Kochflasche wird bis etwa zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt und durch 2 rechtwinkelig gebogene, vermit-

*) N. Repert. f. Pharm. 21, 502.

telst eines Kautschukröhrchens verbundene Glasröhren mit einem Kölbchen von 200 CC. Inhalt so in Verbindung gebracht, dass der längere Schenkel der Dampfleitungsröhre bis auf den Boden des Kölbchens reicht. In dieses gibt man etwa 100 CC. destillirtes Wasser und, je nach der zur Verfügung stehenden Menge des ätherischen Oeles, 1—10 oder 15 CC. des letzteren. Das kleinere Kölbchen bringt man mittelst einer spitzwinklig gebogenen Glasröhre mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung; zum Auffangen des Destillats bedient man sich eines in Zehntelcubikcentimeter getheilten Cylinders, welcher zum Abfluss des mit dem Oele übergehenden Wassers mit einer angeschmolzenen gekrümmten Seitenröhre nach Art einer Florentiner Flasche versehen ist. Für leichtere ätherische Oele ist diese Röhre am unteren Theile des graduirten Cylinders angeschmolzen, ähnlich einer Gay-Lussac'schen Bürette; der zum Aufsammeln schwererer ätherischer Oele bestimmte Cylinder hat die Ausflussröhre oben und das Destillat lässt man in denselben durch ein auf die Oeffnung mittelst eines lose schliessenden Korkes aufgesetztes Trichterchen fliessen, dessen Hals fast bis in die Mitte des Cylinders hineinragt. Beide Arten Cylinder werden vor der Destillation bis zum Ausfliessen mit destillirtem Wasser gefüllt. Nachdem diese Vorkehrungen getroffen worden sind, bringt man das Wasser im grösseren Kolben in lebhaftes Kochen und unterhält es darin bis die Wasserdämpfe, welche durch den Inhalt des kleineren das ätherische Oel enthaltenden Kolbens zu gehen gezwungen sind, alles ätherische Oel mit sich fortgeführt haben, was man daran erkennt, dass in der graduirten Vorlage keine Vermehrung des ätherischen Oeles mehr stattfindet. Zehn bis fünfzehn Minuten reichen in der Regel hin, um alles ätherische Oel mittelst dieser Dampfdestillation aus dem Kölbchen in die Vorlage überzuführen. Die Differenz zwischen der Menge des in das Kölbchen gebrachten ätherischen Oeles und der Menge des Destillates gibt die Quantität des beigemischten fetten Oeles an, da die Löslichkeit der ätherischen Oele in Wasser so gering ist, dass der dadurch verursachte Fehler unberücksichtigt bleiben darf.

Bei sehr theuren Oelen, wie Rosenöl, Neroliöl u. s. w. ist es genügend 1 CC. derselben der Destillation zu unterwerfen, nur muss man in diesem Falle den Inhalt des Kölbchens, nachdem derselbe erkaltet ist, einigemal mit Aether schütteln, die Aetherschicht mit einer Pipette abheben und in einem Becherglase verdunsten lassen. (Ein Schälchen ist unzweckmässig, weil das Oel beim Verdunsten des Aethers leicht über den Rand klimmt.) Den Rückstand erwärmt man im Wasserbade, bis

kein Gewichtsverlust mehr eintritt, wodurch man das Gewicht des beigemischt gewesenen nicht flüchtigen Körpers erfährt. Die Beschaffenheit des Rückstandes von der ätherischen Lösung lässt auch leicht erkennen, ob der bei der Destillation eingetretene Verlust ganz oder theilweise auf Rechnung der Verharzung des ätherischen Oeles zu setzen ist.

Zur Prüfung des Olivenöls auf eine Verfälschung mit Erdnussöl (dem aus dem Samen von Arachis hypogaea gewonnenen Oel) empfiehlt A. Rénard *) ein Verfahren, welches auf der Abscheidung einer dem Erdnussöl eigenthümlichen festen Fettsäure (Arachinsäure) beruht, die sich durch ihren hohen Schmelzpunkt (+ 75° C.) auszeichnet. Der Verfasser operirt so, dass eine für technische Zwecke wohl hinreichend genaue quantitative Bestimmung des Erdnussöles möglich ist.

10 Grm. des verdächtigen Oeles werden mit Natronlauge verseift, die Seife mit Salzsäure zersetzt, die dabei ausgeschiedenen Fettsäuren in 50 CC. Weingeist von 90 Proc. aufgelöst und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit Aether behandelt, um das ölsaure Bleioxyd zu entfernen, der hierbei hinterbleibende Rückstand von palmitinsaurem und arachinsaurem Bleioxyd wird mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedenen beiden Fettsäuren werden wieder in 50 CC. Weingeist von 90 Proc. in der Wärme gelöst und die so erhaltene Flüssigkeit lässt man erkalten. Ist das Olivenöl mit Erdnussöl verfälscht, so sieht man bald zahlreiche Krystalle der Arachinsäure sich ausscheiden; man sammelt dieselben auf einem Filter, wäscht sie erst mit 10—20 CC. Weingeist von 90 Proc. zur Entfernung beigemischter Palmitinsäure, dann noch mit kaltem Weingeist von 70 Proc., worin die Arachinsäure ziemlich unlöslich ist, giesst sodann auf das Filter kochenden absoluten Alkohol, um die Arachinsäure wieder zu lösen, fängt die Lösung in einer tarirten Schale auf, lässt sie darin eintrocknen und wägt. Dem so erhaltenen Gewichte der Arachinsäure hat man noch diejenige Menge hinzuzuaddiren, welche in den angewandten 60—70 CC. 90grädigen Weingeistes in Lösung geblieben ist und die zu bestimmen keine Schwierigkeit darbietet, wenn man weiss, dass 100 Theile Weingeist von 90 Proc. bei + 20° C. 0,045 Theile und 100 Theile Weingeist von 90 Proc. bei + 15° C. 0,022 Theile Arachinsäure auflösen.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. **15**, 48 u. Wittstein's Vierteljahresschr. **21**, 571.

Ob die erhaltene Fettsäure wirklich Arachinsäure ist, darüber entscheidet der Schmelzpunkt, als welchen man aber nicht den der reinen Arachinsäure (75°) erwarten darf, sondern nur 70—71°, weil man sie hier nicht im Zustand absoluter Reinheit, sondern mit ein wenig bei 62° schmelzender Palmitinsäure verunreinigt vor sich hat.

Zuletzt bleibt noch übrig, aus dem erhaltenen Gewichte der Arachinsäure die derselben entsprechende Quantität Erdnussöl zu berechnen. Dies geschieht durch Multiplication des Gewichts der Arachinsäure mit 22. Der Verfasser hat nämlich gefunden, dass Erdnussöl durchschnittlich $^1/_{22}$ Arachinsäure enthält. Hätte man z. B. im Ganzen 0,053 Grm. Arachinsäure bekommen, so würden diese $0{,}053 \times 22 = 1{,}16$ Grm. Arachisöl entsprechen, folglich das der Prüfung unterworfene Olivenöl 11,66 Proc. Erdnussöl enthalten.

Zur Prüfung des gemahlenen Kaffees. Einen mit geröstetem Korn oder dergleichen, überhaupt mit stärkemehlhaltigen Substanzen verfälschten Kaffee prüft man nach Jul. Müller*) indem man eine geringe Menge des Pulvers mit verdünnter Kalilauge schüttelt, abfiltrirt, die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt, ansäuert und Jodlösung hinzufügt, worauf sofort die Stärkemehlreaction sichtbar wird.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Nachweisung einer salpetrigsauren Verbindung im Speichel. Zur Nachweisung der zuerst von Schönbein**) im Speichel aufgefundenen salpetrigsauren Verbindung säuert man nach Böttger***) den Speichel mit einigen Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure an und fügt unter Umrühren etwas jodcadmiumhaltige Stärkekleisterlösung hinzu. Die Anwesenheit der salpetrigsauren Verbindung gibt sich dann sofort durch eine Blaufärbung zu erkennen. Der einzige Unterschied von der Schönbein'schen Methode besteht darin, dass Böttger Jodcadmium anstatt Jodkalium verwendet.

*) Arch. Pharm. (3) 1, 308.

**) Diese Zeitschrift 2, 108.

***) Polytechn. Notizblatt 1872, pag. 336.

Ueber die Bestimmung der absoluten Blutmenge. J. Steinberg *) benutzt zur Bestimmung der absoluten Blutmenge eines Thiers die spectralanalytische Methode von W. Preyer **). Man ermittelt zunächst in einer bekannten Portion p Aderlassblut die Hämoglobinmenge h, hierauf lässt man durch die Aorta so lange einen Strom von 0,5procentiger Kochsalzlösung gehen, bis die Flüssigkeit ungefärbt aus einer Vene ausfliesst, misst das gesammte Flüssigkeitsvolum und ermittelt die Hämoglobinmenge h′, welche die vereinigten Waschflüssigkeiten enthalten. Dann ist die Gesammtblutmenge des Thieres B:

$$B = \frac{p(h + h')}{h}.$$

Es ist zwar die Blutlösung, die man durch Ausspritzen der Gefässe und Auswaschen der zerhackten Gewebe erhält, bereits zu sehr verdünnt, um wörtlich nach den Angaben Preyer's operiren zu können; es genügt jedoch eine kleine Modification, um dieses Princip für die Bestimmung der Blutmenge zu verwerthen. Verfasser füllt in zwei Hämatinometer gleiche Blutmengen, giesst in das eine Hämatinometer Wasser, in das andere die Waschflüssigkeit so lange ein, bis beide Lösungen eben grüne Strahlen durchlassen. Da die Waschflüssigkeit bereits eine geringe Quantität Blut enthält, so muss man von derselben mehr als vom Wasser zufügen, um eine Blutlösung von gleicher Concentration zu erhalten. Mit Hülfe dieser Daten lässt sich die in der zugefügten Menge der Waschflüssigkeit enthaltene Blutmenge berechnen, somit auch die Quantität des Blutes, die in der gesammten Waschflüssigkeit enthalten ist. Wenn wir mit

g die zu bestimmende absolute Blutmenge;

m das Gewicht des Blutes, das man als Probe im Beginn des Versuchs aufgefangen hatte;

b die Blutmenge, die man sowohl in das eine als auch in das andere Hämatinometer (in gleichen Mengen) hineingethan hatte;

a die Wassermenge, die in das eine Hämatinometer

c die Menge der Waschflüssigkeit, die in das andere Hämatinometer hineingebracht wurde, bis beide Flüssigkeiten grüne Strahlen durchzulassen begannen;

---

*) Archiv. d. Physiologie Bd. 7, pag. 101.
**) Diese Zeitschrift Bd. 5, pag. 414.

d das Volum der gesammten Waschflüssigkeit, woraus c genommen wurde;

x die in c enthaltene unbekannte Blutmenge bezeichnen, so ist

$b + a =$ Blutprobe + Wasser im ersten Hämatinometer,

$b + c =$ Blutprobe + Waschflüssigkeit im zweiten Hämatinometer.

Es verhält sich aber:

$b + a : b = b + c : b + x$, woraus folgt:

$$x = \frac{b\,(c - a)}{a + b}.$$

Um die Blutmenge der gesammten Waschflüssigkeit zu erhalten, müssen wir d durch c dividiren, und den Quotienten mit x oder dem für x erhaltenen Ausdruck multipliciren.

Wenn wir hierzu noch die Menge des Probeblutes m hinzuaddiren, so erhalten wir für die Berechnung der absoluten Blutmenge g folgende Formel:

$$g = m + \frac{d}{c}\,x$$

$$= m + \frac{d}{c} \cdot \frac{b\,(c - a)}{a + b}$$

Das beim Durchschneiden der Halsgefässe ausfliessende Blut wurde, zur Verhinderung der Coagulation, in etwas mehr als dem gleichen Volum einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron aufgefangen. In Betreff der übrigen Operationen muss ich auf das Original verweisen.

Harnsteine aus Cystin. Jul. Müller*) hatte Gelegenheit senfkorn- bis erbsengrosse, scharf warzige Harnsteinchen zu untersuchen, die aus reinem Cystin bestanden. Die Analyse ergab 25,30 Proc. Schwefel, während die Formel $Є_6\,H_7\,N\,S_2\,O_4$ 26,45 Proc. verlangt. Zu der bekannten Liebig'schen Reaction auf Cystin, Kochen mit einer alkalischen Bleilösung, fügt Müller eine zweite hinzu: Man löst die Harnsteine in einer geringen Menge Kalilauge, verdünnt die erkaltete Lösung mit Wasser und versetzt sodann mit einer Lösung von Nitroprussidkalium, worauf die bekannte schön violette Färbung eintritt.

---

*) Arch. d. Pharm. Bd. 3, pag. 308.

Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs durch Zersetzung desselben mit dem Millon'schen Reagens unter Anwendung der Quecksilberpumpe. Nach Untersuchungen von N. Gréhant *) lässt sich der Harnstoff sehr genau quantitativ bestimmen, wenn man denselben durch das Millon'sche Reagens zersetzt, die entbundenen Gase mit der Quecksilberpumpe sammelt und ihre Mengen gasometrisch bestimmt. Als Reactionsgefäss dient eine zweckmässig hergerichtete Glasröhre von 1 Meter Länge und 3 Centimeter Weite, die in entsprechender Weise durch dickwandige Kautschukschläuche mit der Quecksilberpumpe verbunden wird. Nachdem dieselbe luftleer gemacht, lässt man zuerst die Harnstofflösung und darauf das durch Auflösen von 2 CC. Quecksilber in 100 CC. Salpetersäure bereitete Reagens eintreten, pumpt die dabei sich entwickelnden Gase aus und fängt dieselben in graduirten Röhren über Quecksilber auf. Das erhaltene Gasgemenge besteht aus Kohlensäure und Stickstoff, dem immer eine gewisse Quantität Stickoxyd beigemischt ist. Man lässt daher die Kohlensäure durch Aetzkali absorbiren, entfernt das Stickoxyd durch eine Lösung von Eisenvitriol und misst schliesslich den rückständigen Stickstoff. Verfasser operirte in angegebener Weise mit reinen Harnstofflösungen, mit Urin und der wässerigen Lösung eines alkoholischen Blutextractes und erhielt immer gleiche Volumina von Kohlensäure und Stickstoff. Zuweilen wird jedoch etwas Stickstoff zuviel gefunden, da das verdünnte Millon'sche Reagens im Vacuum eine theilweise Zersetzung erleidet. In der That, als der Verfasser 20 CC. mit 3 Theilen Wasser verdünnten Millon'schen Reagens' in die absolute Leere brachte, erhielt derselbe 1,7 CC. Stickgas. Bei allen Bestimmungen wurde daher Stickstoff und Kohlensäure besonders bestimmt und nur aus der letzteren der Harnstoff berechnet. — Das Kreatin wird, in angegebener Weise behandelt, nach directen Versuchen des Verfassers durch das Millon'sche Reagens nicht zersetzt.

Gréhant bespricht schliesslich die Formel, nach welcher der Harnstoff durch salpetrige Säure zersetzt wird. Nach der vielfach angenommenen Formel:

$$C_2 H_4 N_2 O_2 + 2 NO_3 = 2 CO_2 + 4 N + 4 HO$$

müsste man auf 2 Vol. CO_2 4 Vol. N erhalten, welches mit den Resultaten, die der Verfasser erhielt, nicht übereinstimmt. Gré-

*) Compt. rend. 75, 143.

hant schliesst sich daher der Ansicht von Liebig, Wöhler, Ludwig und Krohmeyer an, nach welcher die Zersetzung des Harnstoffs durch salpetrige Säure nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_2 H_4 N_2 O_2 + NO_3 + HO, NO_5 = 2 CO_2 + 2 N + NH_4 O, NO_5 + HO.$$

Hiernach entstehen gleiche Volumina CO_2 und N, wie sie auch der Verfasser bei seinen Versuchen erhielt. Das entstandene Ammonsalz kann man nach beendeter Reaction in der zurückgebliebenen Flüssigkeit leicht durch Zusatz von überschüssigem Aetzkali nachweisen. (Man vergleiche jedoch über diese Reaction die ausführlichen Untersuchungen von A. Claus Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft Bd. 4 p. 140 und diese Zeitschrift Bd. 10 p. 226. N.)

Ueber quantitative Bestimmung des Zuckers im diabetischen Urin nach dem Unterschiede im spec. Gewichte des Harns vor und nach der Gährung. Diese schon vor Jahren von Roberts vorgeschlagene Methode hat W. Manassëin *) an 2 Diabeteskranken geprüft, wobei das spec. Gewicht mit Pyknometer und Urometer vor und nach der Gährung, der procentische Zuckergehalt mittelst des Polarisationsapparates und der Fehling'schen Lösung vergleichsweise bestimmt wurden. Die so gefundenen Resultate stimmen mit den Roberts'schen vollständig überein. Roberts hatte gefunden, dass für je 0,001 Differenz im spec. Gewicht vor und nach der Gährung ein Multiplicator von 0,23 zu benutzen ist, um den Zuckerprocentgehalt des Harns zu bekommen. Der von M. empirisch gefundene Multiplicator ist 0,219, statt dessen empfiehlt er übrigens einen Divisor von 4,56 zur Ausrechnung des Zuckergehalts zu benutzen. Mit dieser Zahl wird in das Tausendfache der Differenz zwischen spec. Gewicht vor und nach der Gährung dividirt, wobei sich direct die Zuckerprocentzahl ergibt (z. B. Spec. Gewicht vor der Gährung 1,0298, nach der Gährung 1,0055, Differenz 0,0243; Zuckergehalt $\frac{24,3}{4,56} = 5,33$ Proc.)

Bei diesen Versuchen zeigte sich auch, dass die Temperatur, bei welcher die Gährung verläuft, ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat des Versuchs ist, dass aber bei 20—24° C. die Gährung am raschesten zu Stande kommt und gewöhnlich schon nach 24 Stunden beendigt ist.

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaft 1872, pag. 551.

Der Fehler, mit welchem man bei dieser Methode arbeitet, beträgt im Maximo 0,1 Proc., im Mittel aus 12 Versuchen 0,038 Proc.

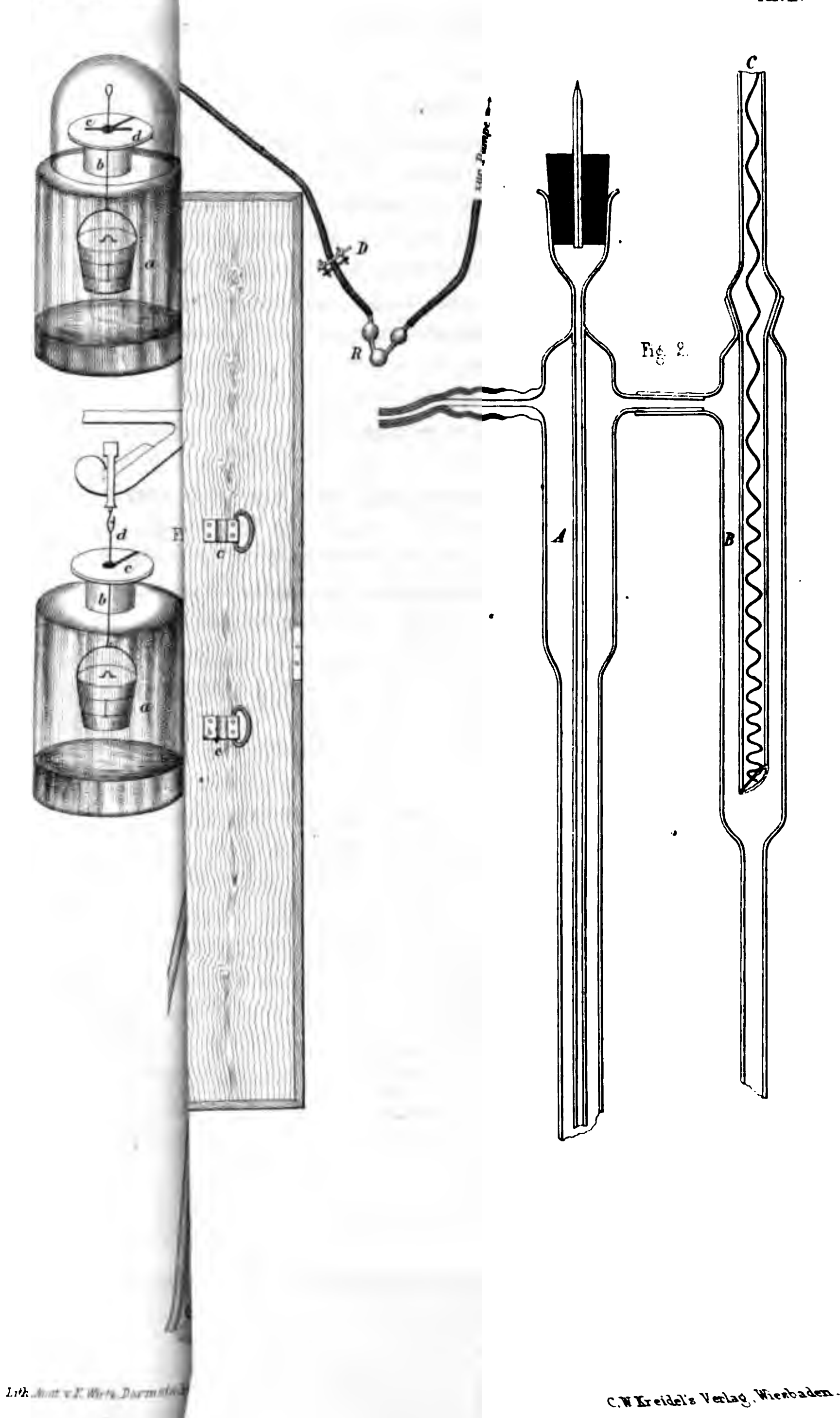
Ob die Methode auch bei schwach diabetischem Harn brauchbare Resultate liefern wird, ist nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen von R. und M. nicht entschieden, doch spricht die Wahrscheinlichkeit auch in dieser Beziehung zu Gunsten der Methode, da die Versuche beider Experimentatoren gleichmässig constatiren, dass eine Verdünnung stark diabetischen Harns mit Wasser keinen Fehler in der Berechnung des Zuckergehaltes bedingte.

Zur Analyse der Frauenmilch. Wenn man in Frauenmilch eine der Quantität entsprechende Menge Aether bringt und die Mischung durchrührt, so bemerkt man, dass die Milch, wenn sie frisch ist, sich nicht mit dem Aether vereinigt, sondern nur dann mit dem Aether sich zu einer homogenen Flüssigkeit mischt, wenn man sie entweder anhaltend durchrührt oder wenn sie nicht frisch ist, sondern die Brustdrüsen bereits einige Tage verlassen hat. Eine solche Mischung zeigt sich dick, halbdurchsichtig und frischgekochtem Stärkekleister ähnlich. Lässt man die Masse darauf einige Tage stehen, so bilden sich darin zwei Schichten: eine obere, dicke, dem abgekühlten Kleister ähnliche und eine untere wässerige, opalisirend-durchsichtige. Je länger die Mischung in diesem Zustande erhalten wird, desto kleiner und dicker wird die obere Schicht und desto grösser und durchsichtiger die untere. Giesst man zu der Mischung eine hinreichende Menge starken Alkohols (90—96 Proc.), so zerrinnt sie schnell und es entstehen in ihr weisse Flocken von geronnenem Caseïn, die sich am Boden absetzen, das Fett aber schwimmt, je nach seiner Menge, auf der Oberfläche tropfenförmig, oder wenn sein Gehalt in der Milch sehr gering war, ganz unsichtbar. — Von diesem Verhalten der Frauenmilch gegen Alkohol und Aether macht A. Schukoffsky *) zur Bestimmung ihres Fettgehaltes Gebrauch. Man setzt zu 20—25 CC. Milch 20—25 CC. Aether, durchrührt das Gemisch und vermengt es mit 30—35 CC. starken Alkohols, oder man bedient sich einer Mischung von Alkohol und Aether und giesst darein eine bestimmte Milchmenge. Lässt man, nachdem das Caseïn geronnen, die Mischung noch längere Zeit (10—24 Stunden) stehen, so scheidet sich am Boden und an den Wänden des Gefässes Milckzucker in Form durchsichtiger, glänzender kleiner Krystalle ab. Man sammelt die gesammte Ausscheidung auf

**) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft Bd. 5, pag. 75.

einem Filter und wäscht mit wasserfreiem Aether und starkem Alkohol sorgfältig aus, worauf das nachher auf dem Filter allein zurückbleibende Caseïn in getrocknetem Zustande pulverförmig, mehlartig erscheint. Von dem Filtrat destillirt man darauf den Aether ab und verdunstet den Rückstand weiter in einer Glasschale auf dem Wasserbade. Ist aller Alkohol entfernt, so mischt man den Rückstand wiederum mit Aether und bringt Alles in einen mit Hahn versehenen Scheidetrichter. Die mit dem Fett beladenen Reste lässt man darauf in ein kleines tarirtes Bechergläschen ablaufen, verdunstet, trocknet bei 100° C. und wägt das zurückgebliebene Fett.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.



Lith. Anst. v. E. Wirtz, Darmstadt.

C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.

[illegible]

Ueber die Methoden der Phosphorsäure-Bestimmung.

Von

O. Abesser, W. Jani und M. Märcker.

Nach Untersuchungen der agricultur-chemischen Versuchs-Station Halle a./S.

referirt von

Max Märcker.

Die Methoden der Phosphorsäure-Bestimmung sind in der letzten Zeit so häufig Gegenstand mehrfacher Untersuchungen eingehendster Art gewesen, dass es fast überflüssig erscheinen könnte, dieses von unseren höchsten analytischen Autoritäten so sorgfältig erforschte Feld nochmals zu betreten. Aber gerade in der steten Wiederkehr von Publicationen über die Phosphorsäure-Bestimmung scheint der Beweis zu liegen, dass hier doch noch nicht Alles so aufgeklärt ist, wie es sein müsste. Hierfür den Beweis zu liefern und einige weitere Beiträge zur Sicherung*) der Phosphorsäure-Bestimmung zu bringen, ist der Zweck der nachstehenden Publication.

---

*) Wie nothwendig eine Sicherung der Phosphorsäure-Bestimmungsmethode aus wirthschaftlichen Rücksichten ist, mag aus den Summen ersehen werden, um welche es sich bei Verwendung der Phosphorsäure in der Landwirthschaft handelt. Dem Referenten sind allerdings nur die Zahlen für die preussische Provinz Sachsen bekannt, dieselben reichen jedoch vollkommen zur Illustration des Angeführten aus. Es werden beispielsweise in der Provinz Sachsen verwendet: 500,000 Ctr. aufgeschlossener Guano und nach einer eher zu niedrig wie zu hoch gegriffenen Schätzung 1,000,000 Ctr. Superphosphate; wenn durch Fehler in der Methode die Resultate der Phosphorsäure-Bestimmung nur $^1/_4$ % zu hoch ausfielen, so würde die Landwirthschaft um 1,500,000 Groschen = 50,000 Thlr. in einer einzigen Provinz Preussens jährlich durch diesen analytischeu Fehler geschädigt werden.

Methode der Gewichtsanalyse.

Von den bekannten gewichtsanalytischen Methoden kommt, so gut wie ausschliesslich, nur die Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaures Ammon-Magnesium, resp. pyrophosphorsaures Magnesium, in Betracht, und es sind Control-Versuche über die Fehlerquellen nur bei dieser Methode im Verlauf der vorliegenden Untersuchung zur Ausführung gekommen.

Dass die Methode subtil gehandhabt werden muss, und gewisse Vorsichtsmaassregeln erfordert, wenn sie übereinstimmende und richtige Resultate geben soll, ist bereits seit längerer Zeit bekannt.

So beschreibt z. B. Fresenius (über die Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten, Zeitschrift für analytische Chemie, Band VI. 403. 1867) genau den dabei einzuhaltenden Gang und schlägt vor, die Ausfällung in einer Flüssigkeit vorzunehmen, welche nur schwach ammoniakalisch sein dürfe, und empfiehlt zur Ausfällung eine Magnesia-Mixtur, welche aus 1 Theil krystallisirter schwefelsaurer Magnesia, 1 Theil Salmiak, 8 Theilen Wasser und 4 Theilen wässrigem Ammoniak bereitet sei, zu verwenden. Erst nach dem Zusatz der Magnesia-Mixtur dürfe man wieder Ammoniak zusetzen und swar schlägt Fresenius vor, das Volumen der ganzen Flüssigkeit (mit verdünntem Ammoniak: 1 : 3 Wasser) auf 110 CC. zu bringen. Ein grosser Ueberschuss von Magnesia-Mixtur sei gleichfalls zu vermeiden. Nach den Angaben von Fresenius fielen die so erhaltenen Resultate um ein Geringes zu niedrig aus, weil das phosphorsaure Ammon-Magnesium in der Chlorammonium und freies Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit, aus welcher es ausgefällt sei, nicht vollkommen unlöslich sei, und man müsse deshalb eine Correction für die Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Magnesiums anbringen, welche Fresenius für die 110 CC. Flüssigkeit auf 2 Milligramm pyrophosphorsaures Magnesium angibt. Diese Correction sei jedoch nur zulässig, wenn man sich genau an das vorgeschriebene Flüssigkeits-Volumen von 110 CC. und an die angegebenen Verhältnisse, bezüglich des Salmiak- und Ammoniakgehaltes, halte; eine Correction für das zum Auswaschen des phosphorsauren Ammon-Magnesiums benutzte verdünnte Ammoniak anzubringen, habe man keine Berechtigung, da keine Garantie vorliege, dass das ablaufende Ammoniak mit phosphorsaurem Ammon-Magnesium gesättigt sei.

Gegen die Annahme dieser Correction für die Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Magnesiums ist bald nach Fresenius' Pub-

lication Kubel (Zeitschrift für analytische Chemie VIII. 125) aufgetreten und hat, auf Grund eingehender Control-Versuche, diese Correction für unzulässig erklärt, da die Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Magnesiums bedeutend geringer, als von Fresenius angegeben, sei und da ohnehin die Gefahr vorliege, dass die Phosphorsäure-Bestimmungen nach der beschriebenen Methode, auch unter Einhaltung aller von Fresenius angegebenen Vorsichtsmaassregeln, nicht zu niedrig, sondern durchgehends zu hoch ausfielen.*)

So erhielt Kubel z. B. aus einer Lösung von phosphorsaurem Natrium, welche enthielt:

0,1986 Gramm Phosphorsäure

durch Ausfällung mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur bei einmaliger Fällung 0,2042 Gramm Phosphorsäure = 102,8%.

Dagegen wurden mit der theoretischen Menge übereinstimmende Gewichte an Phosphorsäure erhalten, wenn der Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Magnesium in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt wurde, nämlich

bei zweimaliger Ausfällung 0,1989 Gramm Phosphorsäure = 100,2%
„ dreimaliger „ 0,1983 „ „ = 99,8%

Kubel empfiehlt daher, das phosphorsaure Ammon-Magnesium stets nochmals zu lösen und wieder auszufällen, eine Correction für das Waschwasser aber nicht anzubringen.

Zu denselben Resultaten ist Heintz (Zeitschrift für analytische Chemie IX. 16) gekommen, jedoch mit einer Einschränkung. Aus den Kubel'schen Bestimmungen geht nämlich hervor, dass neben phosphorsaurem Ammon-Magnesium, entweder Magnesia oder schwefelsaures Magnesium (basisch oder neutral) ausfällt, wenn eine ammoniakalische Phosphorsäure-Lösung mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur versezt wird; diese Verunreinigung des Niederschlages ist jedoch nach Heintz geradezu nothwendig, wenn richtige Resultate erhalten werden sollen. Eine Lösung von reinem phosphorsaurem Ammon-Magnesium in Salzsäure gab

*) In seiner neuesten Bearbeitung der „quantit. Analyse", welche vor Kurzem erschienen ist, empfiehlt übrigens Fresenius die Correction für die Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Magnesiums fortfallen zu lassen. Verf. ist hierauf — als die vorliegende Untersuchung im Manuscript bereits an die Redaction der Zeitschrift für analyt. Chemie eingesendet war, durch Herrn Geh. Hofrath Fresenius selbst aufmerksam gemacht worden.

nämlich nach dem Ausfällen mit Ammoniak im Filtrat einen Niederschlag, wenn neue Mengen von Magnesia-Mixtur zugesetzt wurden; ein Beweis, dass die Ausfällung der Phosphorsäure nicht vollständig gewesen war. Heintz empfiehlt daher ebenso wie Kubel ein nochmaliges Lösen und Ausfällen des Niederschlages von phosphorsaurem Ammon-Magnesium, räth aber denselben nicht zu lange auszuwaschen.

Ueberhaupt stimmen alle Publicationen dahin überein, dass bei der Bestimmung der Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur leicht zu hohe Resultate erhalten werden, weil unter Umständen dem Niederschlage Verunreinigungen beigemengt sein können.

Dass es allerdings gelingen kann, auch bei Anwendung von schwefelsaurer Magnesia-Mixtur richtige Resultate zu erhalten, ist durch die sorgfältigen Untersuchungen von Kissel (Zeitschrift für analytische Chemie VIII. 165) und von Schumann (l. c. XI. 382) bewiesen, jedoch nur dadurch, dass sich zwei Fehlerquellen, welche die Methode in sich trägt, compensiren.

Welcher Art diese Compensationen sind, ist aus der citirten Arbeit von Kissel zu ersehen; sie bestehen nämlich darin, dass allerdings der durch schwefelsaure Magnesia-Mixtur aus einer ammoniakalischen Phosphorsäurelösung erhaltene Niederschlag basisch schwefelsaures Magnesium beigemischt enthält, dass aber bei Gegenwart von viel Salmiak das Vermögen der ammoniakalischen Flüssigkeit, phosphorsaures Ammon-Magnesium zu lösen, grösser ist als dasjenige einer reinen Ammoniakflüssigkeit, und hierdurch wird der durch das Niederfallen von basich schwefelsaurem Magnesium entstandene Fehler compensirt.

Da man nun nach Fresenius' Vorschlag bei der Phosphorsäure-Bestimmung, wenn eine vorherige Ausfällung durch molybdänsaures Ammon stattgefunden hat (siehe w. u.), derart verfährt, dass man den Ueberschuss von Ammoniak, welchen man zum Lösen des Molybdän-Niederschlages anwenden muss, vor dem Zusatz von Magnesia-Mixtur annähernd durch Salzsäure neutralisirt, so sind allerdings die Bedingungen für das Eintreten der beregten Compensation gegeben, wenn eine fernere Bedingung, welche gleichfalls aus Kissel's Arbeit zu ersehen ist, eingehalten wird.

Kissel gibt nämlich, wie bereits früher gleichfalls von Fresenius in seiner analytischen Chemie hervorgehoben, an, dass die Gegen-

wart von löslichen Magnesiumsalzen die Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Magnesiums in Salmiaklösung und verdünntem Ammoniak sehr vermindere.

Wenn daher durch die oben angeführte Compensation richtige Resultate erhalten werden sollen, so muss ein Ueberschuss des Fällungsmittels (Magnesia-Mixtur) vermieden werden; denn bei einem Ueberschuss von Magnesialösung liegt die Gefahr vor, dass die Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Magnesiums in Salmiaklösung, welche nothwendig ist, um das Niederfallen von basisch schwefelsaurem Magnesium zu compensiren, aufgehoben oder doch vermindert wird, und dass in solchem Falle die Resultate zu hoch ausfallen.

Alle Versuche von Kissel und Schumann stimmen denn auch dahin überein, dass mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur nur richtige Resultate erhalten wurden, wenn man ängstlich einen Ueberschuss von Magnesia-Mixtur beim Ausfällen vermied, und es wird stets das Vermeiden dieses Ueberschusses dringend betont.

Dass es in vielen Fällen möglich ist, diesen Verhältnissen Rechnung zu tragen, dürfte keinem Zweifel unterliegen; dass es jedoch andererseits häufig nicht möglich oder schwierig ist, wenn man den Phosphorsäure-Gehalt einer zu analysirenden Substanz nicht kennt, diese Verhältnisse genau einzuhalten, und dass es vor allem im Interesse weniger geübter Arbeiter wünschenswerth ist, diese in der Methode liegende Klippe zu vermeiden, dürfte ebensowenig zu bestreiten sein.

Und dieses gelingt mit der grössten Leichtigkeit, wenn man an Stelle der aus schwefelsaurem Magnesium bereiteten Magnesia-Mixtur eine solche aus Chlormagnesium bereitete anwendet.

Hierfür mögen folgende Bestimmungen den Beweis liefern. Zur Illustration sind einige mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur ausgeführte Bestimmungen mit aufgeführt, um zu zeigen, dass unter genau denselben Verhältnissen wirklich wesentlich zu hohe Resultate erhalten werden können.

Die zu den nachstehenden Control-Versuchen benutzte Magnesia-Mixtur wurde annähernd entsprechend den von Fresenius angegebenen Verhältnissen aus:

110	Gramm	krystall. Chlormagnesium,
140	„	Salmiak,
700	„	conc. Ammoniakflüssigkeit,
1300	„	Wasser

bereitet. Zur Ausführung der Phosphorsäure-Bestimmungen diente eine Lösung von reinem phosphorsaurem Natrium, deren Phosphorsäure-Gehalt durch Eindampfen und Glühen über dem Gebläse bestimmt wurde.

Bei Ausfällung der Lösung des phosphorsauren Natriums wurde derart verfahren, dass 50 CC. mit einer bestimmten, meist 10 CC. betragenden, Menge der Magnesia-Mixtur versetzt wurde und nach Hinzufügung von 1/3 Volumen conc. käuflicher Ammoniakflüssigkeit 15—18 Stunden stehen gelassen wurde.

Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit (3 Wasser, 1 Ammoniak) ausgewaschen, bis die Chlorreaction eben verschwand, getrocknet, vom Filter getrennt, geglüht etc.

Das pyrophosphorsaure Magnesium war stets von rein weisser Farbe.

Erste Versuchs-Reihe.

50 CC. phosphorsaures Natrium wurden eingedampft und gaben:

pyrophosphorsaures Natrium	0,2326 Grm.	= 0,1242 Grm.	Phosphorsäure
	0,2333 „	= 0,1245 „	„
	0,2335 „	= 0,1246 „	„
	in 50 CC. im Mittel	= **0,1244** „	Phosphorsäure.

50 CC. mit Chlormagnesium-Mixtur (10 CC.) ausgefällt gaben:

pyrophosphorsaures Magnesium	0,1950 Grm.	= 0,1247 Grm.	Phosphorsäure
(18 Stunden)	0,1955 „	= 0,1250 „	„
	0,1955 „	= 0,1250 „	„
	0,1950 „	= 0,1247 „	„
	in 50 CC. im Mittel	= **0,12485**	„ Phosphorsäure.

50 CC. mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur (10 CC.) gaben:

pyrophosphorsaures Magnesium (15 Stunden)	0,1990 Grm.	= 0,1273 Grm.	Phosphorsäure	(In der Flamme des Bunsen'schen Brenners stark geglüht.)
	0,1986 „	= 0,1270 „	„	
(18 Stunden)	0,2005 „	= 0,1282 „	„	„ „ „
	0,1985 „	= 0,1270 „	„	
	0,1975 „	= 0,1263 „	„	(Im heftigsten Gebläse geglüht.)
	0,1973 „	= 0,1262 „	„	
in 50 CC. im Mittel		= **0,1274**	„ Phosphorsäure	(mit Bunsen'schem Brenner geglüht)
		0,12625	„ „	(im Gebläse geglüht).

Zweite Versuchs-Reihe.

50 CC. phosphorsaures Natrium wurden eingedampft und gaben:

pyrophosphorsaures Natrium 0,2337 Grm. = 0,1248 Grm. Phosphorsäure
0,2343 „ = 0,1250 „ „
in 50 CC. im Mittel = **0,1249** „ Phosphorsäure.

50 CC. mit Chlormagnesium-Mixtur ausgefällt gaben:
(Im Gebläse geglüht.)

pyrophosphorsaures Magnesium	0,1953 Grm.	= 0,1250 Grm.	Phosphorsäure	(10 CC. Mixtur — 4 Stunden.
	0,1950 „	= 0,1248 „	„	(10 CC. Mixtur — 24 St.)
	0,1960 „	= 0,1254 „	„	(30 CC. „ — 24 „)

in 50 CC. im Mittel = **0,1251** „ Phosphorsäure.

50 CC. mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur ausgefällt gaben: (im Gebläse geglüht)

pyrophosphorsaures Magnesium	0,1977 Grm.	= 0,1265 Grm.	Phosphorsäure	(10 CC. Mixtur — 4 Stunden)
	0,1965 „	= 0,1258 „	„	(30 CC. Mixtur — 4 St.)
	0,1960 „	= 0,1254 „	„	(30 CC. „ — 24 „)

in 50 CC. im Mittel = **0,1259** „ Phosphorsäure.

50 CC. mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur ausgefällt gaben: (im Bunsen'schen Brenner geglüht)

pyrophosphorsaures Magnesium 0,2013 Grm. = 0,1288 Grm. Phosphorsäure
0,1984 „ = 0,1270 „ „
in 50 CC. im Mittel = **0,1279** „ Phosphorsäure.

Dritte Versuchs-Reihe.

50 CC. phosphorsaures Natrium eingedampft gaben:

pyrophosphorsaures Natrium 0,2335 Grm. = 0,1246 Grm. Phosphorsäure
0,2333 „ = 0,1245 „ „
0,2326 „ = 0,1242 „ „
in 50 CC. im Mittel = **0,1244** „ Phosphorsäure.

50 CC. mit Chlormagnesium-Mixtur ausgefällt gaben:
(im Gebläse geglüht)

pyrophosphorsaures Magnesium	0,1940 Grm.	= 0,1242 Grm.	Phosphorsäure	(10 CC. Mixtur — 18 Stunden.)
	0,1948 „	= 0,1247 „	„	(„ „ „)

in 50 CC. im Mittel = **0,1245** „ Phosphorsäure.

50 CC. mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur ausgefällt gaben: (im Gebläse geglüht)

pyrophosphorsaures Magnesium 0,1975 Grm. = 0,1264 Grm. Phosphorsäure (10 CC. Mixtur — 18 Stunden.)
0,1968 „ = 0,1260 „ „ („ „ „)
in 50 CC. im Mittel = **0,1260** „ Phosphorsäure.

Nachstehende Zusammenstellung lässt die Verhältnisse deutlich erkennen. In derselben sind die durch Eindampfen und Glühen des phosphorsauren Natriums gewonnenen Zahlen = 100 gesetzt.

Phosphorsäure aus:

	Phosphorsaurem Natrium.	Phosphorsaurem Magnesium, Chlormagnesium-Mixtur.	Phosphorsaurem Magnesium und im Gebläse.	schwefelsaurer Magnesia-Mixtur im Bunsen'schen Brenner.
Versuch I	100	100,4	101,5 *)	102,4
II	100	100,2	100,8	102,4
III	100	100,1	101,3	—

Diese Zahlen sprechen deutlich dafür, dass man unter den Verhältnissen, wo schwefelsaure Magnesia-Mixtur zu hohe Zahlen gibt, durch Anwendung von Chlormagnesium-Mixtur richtige Zahlen erhalten kann, und es kann die Anwendung von Chlormagnesium-Mixtur an Stelle der bisher nach Fresenius' Vorschlag gebrauchten schwefelsauren Magnesia-Mixtur nicht dringend genug anempfohlen werden.

Um dem Einwurf zu begegnen, dass chemisch reines Chlormagnesium schwerer zu beschaffen sei wie schwefelsaures Magnesium, mag hier bemerkt werden, dass Chlormagnesium in erforderlicher Reinheit aus jeder grösseren Handlung resp. Fabrik chemischer Präparate, Trommsdorff zu Erfurt, Merck zu Darmstadt, Marquart zu Bonn etc., bezogen werden kann.

Dass man es bei den mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur erhaltenen Niederschlägen häufig mit nicht unbedeutenden Verunreinigungen

---

*) Dass unter Umständen mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur der Fehler noch bedeutend grösser sein kann, unterliegt mir keinem Zweifel. So erhielt z. B. Kubel anstatt 100, — 102,8 (M.), — dass er aber bei richtigem Auswaschen auch erheblich kleiner sein kann, beweisen die Versuche Kissel's (Zeitschr. für analyt. Chemie 8, 170), bei denen anstatt 0,3826 Grm. pyrophosphorsaurer Magnesia erhalten wurden 0,3819, — 0,3819, — 0,3826, — 0,3827, — 0,3822, — 0,3823, im Mittel 0,3823. R. F.

zu thun hatte, lehrte das Verhalten derselben in der Gebläse-Flamme. Ueberall nämlich zeigte sich eine wesentliche Gewichtsabnahme des in einer Bunsen'schen Flamme geglühten, mittelst schwefelsaurer Magnesia-Mixtur erhaltenen, pyrophosphorsauren Magnesiums, wenn dasselbe in einer starken Gebläseflamme anhaltend geglüht wurde, wie nachstehende Zusammenstellung beweist:

Pyrophosphorsaures Magnesium (mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur erhalten).

mit Bunsen'schem Brenner geglüht.	im Gebläse geglüht.		Gewichtsverlust
0,2005 Grm.	0,1975 Grm.	=	0,0030 Grm.
0,1985 „	0,1973 „	=	0,0012 „
0,2012 „	0,1975 „	=	0,0037 „
0,1985 „	0,1968 „	=	0,0017 „
	Gewichtsverlust im Mittel	=	0,0024 „

Dieser Gewichtsverlust besteht aus Schwefelsäure, welche in der Flamme eines starken Gebläses aus dem niedergerissenen basisch schwefelsauren Magnesium entweicht. Man ist auch in der That im Stande, in den unter obigen Verhältnissen durch schwefelsaure Magnesia-Mixtur erhaltenen Niederschlägen von phosphorsaurem Ammon-Magnesium Schwefelsäure nachzuweisen und zwar beträgt die Menge derselben, welche in einem Falle bestimmt wurde, sehr annähernd ebensoviel wie der oben angeführte Gewichtsverlust.

Es wurden 50 CC. der Lösung von phosphorsaurem Natrium, welche zur Versuchsreihe I gedient hatte, und in 50 CC. 0,1244 Gramm Phosphorsäure enthielt, mit schwefelsaurer Magnesia-Mixtur ausgefällt, der Niederschlag mit Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Chlorbaryum versetzt.

Hierbei entstand allerdings zunächst kein Niederschlag, als jedoch eingedampft und in verdünnter Salzsäure wieder gelöst wurde, blieben:

0,0080 Gramm $SBaO_4$ = 0,00274 SO_3

gegen 0,0024 Gramm Glühverlust.

Dagegen verliert ein durch Chlormagnesium-Mixtur erhaltenes pyrophosphorsaures Magnesium niemals an Gewicht, wenn dasselbe vorher im Bunsen'schen Brenner durch anfangs vorsichtiges Glühen vollkommen weiss gebrannt ist, und es ist das Glühen solcher Nieder-

schläge im Gebläse, wenn dieselben nicht Spuren anderweitiger Verunreinigungen (z. B. Molybdänsäure) enthalten, nicht absolut nothwendig.

Uebrigens ist die Beobachtung, dass zur Bestimmung der Phosphorsäure Chlormagnesium-Mixtur der schwefelsauren Magnesia-Mixtur vorzuziehen sei, nicht neu, jedoch ohne Frage nicht so allgemein bekannt, dass es die Sache nicht verdiente, eindringlich in das Gedächtniss zurückgerufen zu werden.

So empfiehlt z. B. Brassier (Ann. de Chim. et de Phys. [4] VII. 335, Zeitschrift für analytische Chemie 5. 207) allerdings ohne weitere Bemerkung zum Ausfällen der Phosphorsäure Chlormagnesium-Mixtur. Ebenso Bunsen, Instruction für Untersuchung der badischen Mineralwasser (Zeitschrift für analytische Chemie X. 405), gleichfalls ohne auf die durch schwefelsaure Magnesia-Mixtur erwachsenden Fehler hinzuweisen, eine Mischung von Chlormagnesium-Salmiak und Aetzammoniak (dargestellt durch Lösung von Chlormagnesium in dem 6fachen Volumen Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Filtriren).

In aller Ausdehnung sind jedoch die bei der Phosphorsäure-Bestimmung zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln in Heinrich Rose's analytischer Chemie VI. Auflage, bearbeitet von Finkener, p. 512 sq. beschrieben.

Es heisst hier z. B. „Wird Phosphorsäure durch eine Magnesialösung gefällt, so ist der Niederschlag nur dann reine phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, wenn er entsteht in einer Lösung, die keine grösseren Mengen von Schwefelsäure oder Kali enthält. Bei Gegenwart von Schwefelsäure, wenn z. B. die Fällung durch eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium geschieht, enthält er schwefelsaure Magnesia und auch schwefelsaure Alkalien, falls diese vorhanden sind; er wiegt nach dem Glühen wenigstens $1^1/_2$% zu viel. — Auch Fresenius empfiehlt in seiner neuesten, im Erscheinen begriffenen Anleitung zur quantitativen Analyse Chlormagnesium-Mixtur, als den Vorzug vor der schwefelsauren Magnesia-Mixtur verdienend, — allerdings, ohne darüber Angaben zu machen, dass mit der schwefelsauren Magnesia-Mixtur unter Umständen so bedeutend zu hohe Resultate erhalten werden können. *)

*) Der Wortlaut in meiner Anleit. zur quantitativen Analyse 6. Aufl. pag. 403 ist folgender: Diese Mischung verdient den Vorzug, weil sie mit grösserer Sicherheit als die schwefelsaure Lösung (bei deren nicht ganz correcter Verwen-

Die im Vorstehenden gegebenen analytischen Zahlen sollen daher keineswegs etwas Neues bringen, sondern sollen nur dazu dienen, das längst Bekannte wieder in das Gedächtniss zurückzurufen. Referent muss allerdings selbst zugestehen, dass er die in der Anwendung von schwefelsaurer Magnesia-Mixtur enthaltenen Fehlerquellen gleichfalls früher nicht gekannt hat und erst durch Studium der in der Literatur zerstreuten Angaben auf dieselben aufmerksam geworden ist.

Um kurz das Resultat zu wiederholen: „Man wende, an der Stelle von schwefelsaurer Magnesia-Mixtur, Chlormagnesium-Mixtur an und man wird ohne weitere Umstände und Schwierigkeiten alle Fehlerquellen leicht vermeiden.

An die zur Controlirung der Methode ausgeführten Bestimmungen haben sich einige Versuche über die Zeitdauer, welche zum Ausfällen von Phosphorsäure durch Magnesia-Mixtur nothwendig ist, geschlossen, deren Resultat hier folgt. In allen Abhandlungen und Lehrbüchern findet sich nämlich die Angabe, dass man zur vollständigen Ausfällung, auch bei der von Fresenius angegebenen Concentration, 12—24 Stunden stehen lassen müsse. Rose, VI. Auflage p. 513, gibt allerdings an, dass 2stündiges Erwärmen auf 40° C. zur vollkommenen Abscheidung ausreiche.

Da der Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Magnesium, wenn die von Fresenius angegebene Concentration, (Summa 110 CC.) eingehalten wird, sich nach wenigen Minuten vollkommen absetzt, so lag die Vermuthung nahe, dass eine Abscheidung in kürzerer Zeit, als man bisher anzunehmen geneigt war, vor sich gehe und dass hier eine für analytische und technische Laboratorien höchst wünschenswerthe Abkürzung dieser Operation eintreten könne.

Folgende zwei Versuchsreihen liefern den Beweis, dass dem allerdings so ist.

Es wurden 50 CC. einer Lösung von phosphorsaurem Natrium mit Chlormagnesium-Mixtur versetzt und $^1/_3$ Volumen conc. Ammoniak zugefügt à 110 CC.

50 CC. = 0,2335 Gr. pyrophosphors. Natrium = 0,12465 Gr. Phosphorsäure
0,2330 „ „ „ = 0,12438 „ „
Mittel **0,12451** „ Phosphorsäure.

---

dung man öfters einen von basisch schwefelsaurer Magnesia nicht ganz freien Niederschlag erhält) genaue Resultate liefert. R. F.

1) nach 5 Min. abfiltrirt	0,1940	Grm.	$Mg_2 P_2 \Theta_7$	= 0,1241	Grm.*)	Phosphors.
„ 1 Stunde „	0,1950	„	„	= 0,1247	„	„
„ 2 Stunden „	0,1945	„	„	= 0,1244	„	„
„ 3 Stunden „	0,1950	„	„	= 0,1247	„	„
„ 4 Stunden „	0,1960	„	„	= 0,1254	„	„
„ 6 Stunden „	0,1960	„	„	= 0,1254	„	„
„ 18 Stunden „	0,1945	„	„	= 0,1244	„	„
2) nach 5 Min. abfiltrirt	0,1955	„	„	= 0,1250	„	„
„ 1 Stunde „	0,1945	„	„	= 0,1244	„	„
„ 2 Stunden „	0,1960	„	„	= 0,1254	„	„
„ 3 Stunden „	0,1955	„	„	= 0,1250	„	„
„ 4 Stunden „	0,1965	„	„	= 0,1257	„	„
„ 6 Stunden „	0,1965	„	„	= 0,1257	„	„
„ 18 Stunden „	0,1945	„	„	= 0,1244	„	„

Diese Zahlen zeigen, dass eine Zunahme des Niederschlages bei längerem Stehen nicht stattgefunden hat und dass es nicht nothwendig ist, die Flüssigkeit 12—24 Stunden stehen zu lassen. Drei bis vier Stunden reichen in der angegebenen Concentration vollkommen aus, um eine vollständige Ausscheidung des phosphorsauren Ammon-Magnesiums zu bewirken. Ganz selbstverständlich soll damit nicht behauptet werden, dass 3—4 Stunden unter allen Umständen, namentlich bei einer geringeren Concentration, ausreichen; schon der Augenschein lehrt hier, dass längere Zeit nothwendig ist, denn die Abscheidung von phosphorsaurem Ammon-Magnesium findet aus sehr verdünnter Lösung häufig erst nach mehreren Stunden statt.

Jedenfalls ergeben aber obige Versuchsreihen, denen ich noch zahlreiche Beispiele hinzufügen könnte, dass es nicht nothwendig ist, länger als 3—4 Stunden mit dem Abfiltriren des phosphorsauren Ammon-Magnesium-Niederschlages zu warten, wenn in den 110 CC. Flüssigkeit 0,1 bis 0,15 Gramm Phosphorsäure enthalten ist.

In den überwiegend meisten Fällen liegen die Verhältnisse bei der Phosphorsäure-Bestimmung nicht so einfach, wie bisher angenommen ist. Wenn alkalische Erden oder Metalle neben der Phosphorsäure in Lösung

*) Die Zahlen obenstehender Reihen können noch zum Belege für das gute Uebereinstimmen der durch Chlormagnesium-Mixtur ermittelten Phosphorsäure-Menge mit dem wirklichen Gehalt dienen. (M.)

sind, darf man dieselbe nicht direct mit Ammoniak versetzen, sondern es muss eine Trennung der Phosphorsäure von diesen Metallen stattfinden.

Als die vollkommenste Trennungsmethode ist nun allgemein die Abscheidung mit molybdänsaurem Ammon bekannt und gebräuchlich. Dieselbe gibt, wenn man die von Fresenius und Rose in ihren Lehrbüchern der analytischen Chemie gegebenen Vorschriften genau befolgt, so genaue Resultate, dass es unnützerweise zu weit führen würde, wenn hier die mir zur Disposition stehenden Zahlen aufgeführt werden sollten.

Es mag nur ein Punkt hervorgehoben werden:

Fresenius (Quantitative Analyse V. Auflage p. 333) gibt an, dass man die Phosphorsäure-Lösung mit molybdänsaurem Ammon 12—24 Stunden an einem nicht über 40° C. warmen Orte stehen lassen müsse. Man solle alsdann mit der Pipette eine Probe der über dem gelben Niederschlage stehenden klaren Lösung herausnehmen, mit dem gleichen Volumen Molybdänsäure-Lösung versetzen und längere Zeit bei 40° C. stehen lassen.

Eine Phosphorsäure-Abscheidung mit Molybdänsäure würde sich demnach über mehrere Tage erstrecken und bei dem häufigen Vorkommen dieser Bestimmungsmethode in analytischen Laboratorien wäre eine Abkürzung der Zeit hier gerade sehr wünschenswerth.

Bereits auf der Agricultur-Chemiker-Versammlung zu Dresden 1870 sind von H. Schultze und A. Bayer Mittheilungen gemacht, nach welchen eine Abkürzung der Zeit bei der Digestion mit Molybdänlösung zulässig erschien; 4—6 Stunden sollten vollkommen ausreichen, um die Phosphorsäure als phosphor-molybdänsaures Ammon auszufällen. Da Zahlenangaben über diese Abkürzung bisher nicht publicirt sind, so mögen folgende zwei Control-Reihen hier Platz finden.

I. Reihe. 50 CC. phosphorsaures Natrium liessen beim Abdampfen und Glühen

0,2330 Grm. $P_2Na_4\Theta_7$	=	0,1244 Grm.	Phosphorsäure
0,2323 „ „	=	0,1240 „	„
0,2323 „ „	=	0,1240 „	„
Mittel	=	0,1241 Grm.	Phosphorsäure.

Je 50 CC. wurden mit Molybdänlösung in gehörigem Ueberschuss bei 50° C. digerirt, der Niederschlag in verdünntem Ammoniak gelöst etc. und mit Chlormagnesium-Mixtur ausgefällt.

2 St. mit Molybdänlösung = 0,1941 Gr. $P_2Mg_2\Theta_7$ = 0,1243 Gr. Phosphors.
5 „ „ „ = 0,1956 „ „ = 0,1251 „ „
24 „ „ „ = 0,1950 „ „ = 0,1247 „ „

II. Reihe. 50 CC. phosphorsaures Natrium liessen beim Abdampfen und Glühen

0,2332 Grm. $P_2Na_4\Theta_7$ = 0,1245 Grm. Phosphorsäure
0,2326 „ „ = 0,1242 „ „
0,2335 „ „ = 0,1246 „ „
Mittel = **0,1244** „ „

2 St. mit Molybdänlösung = 0,1952 Gr. $P_2Mg_2\Theta_7$ = 0,1248 Gr. Phosphors.
5 „ „ „ = 0,1957 „ „ = 0,1252 „ „
24 „ „ „ = 0,1941 „ „ = 0,1241 „ „

Es reicht hiernach eine 4—6stündige Digestion allerdings zur vollkommenen Ausfällung der Phosphorsäure aus, wie nach zahlreichen weiteren Beispielen, welche anzuführen ich hier unterlasse, bestätigt werden kann.

So viel über die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, in wenigen Worten den ganzen Gang der Methode exact zusammenzufassen.

1) Zum Ausfällen mit molybdänsaurem Ammon verwende man 0,1 bis 0,2 Gramm Phosphorsäure, jedenfalls aber nicht über 0,2 Gramme; die Concentration der Phosphorsäure-Lösung wird am zweckmässigsten so eingerichtet, dass obige Menge in 50—100 CC. enthalten ist.

2) Die Molybdänlösung bereite man nach Fresenius, indem man 150 Gramm molybdänsaures Ammon in 1 Liter Wasser löst und in 1 Liter käufliche reine Salpetersäure *) giesst.

3) Von dieser Lösung setze man so viel zu, dass auf ein Theil Phosphorsäure ungefähr 50 Theile Molybdänsäure kommen.

Da das käufliche molybdänsaure Ammon ca. 83 % Molybdänsäure enthält, so sind, um 0,1 Gramm Phosphorsäure auszufällen, ungefähr 100 CC. obiger Molybdänlösung nothwendig.

4) Ein grösserer Ueberschuss von Molybdänsäure beeinträchtigt zwar nicht direct die Genauigkeit der Bestimmung, ist aber wegen der selten ausbleibenden Ausscheidung von Molybdänsäure, welche sich später schwierig im Ammoniak löst, unangenehm.

---

*) Nicht umgekehrt die Salpetersäure in die Lösung von molybdänsaurem Ammon. (M.)

5) Vier- bis sechsstündiges Digeriren mit der Molybdänlösung bei 50° C. ist zur vollkommenen Ausfällung der Phosphorsäure ausreichend.

6) Der gelbe Niederschlag wird nach dem Abkühlen abfiltrirt und mit einer Mischung von molybdänsaurer Ammon - Lösung mit Wasser (1 : 1 Fresenius) ausgewaschen. Es ist übrigens auch genügend, wenn die Waschflüssigkeit eine Concentration von 3 : 1 hat.

7) Der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon wird auf dem Filter mit warmem verdünntem Ammoniak (1 Theil käufliche conc. Ammoniakflüssigkeit + 3 Theile Wasser) gelöst. Die Lösung geht in warmem Ammoniak leichter vor sich wie in kaltem, und da das überschüssige Ammoniak durch Salzsäure zu neutralisiren, ein übermässig grosser Ueberschuss von Salmiak aber vom Uebel ist, so muss darauf gesehen werden, dass die Lösung des gelben Niederschlages in möglichst wenig Ammoniak erfolge.

8) Der grösste Theil des beim Lösen auf dem Filter unvermeidlichen Ammoniak-Ueberschusses wird mit Salzsäure neutralisirt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr schnell, sondern nur allmählich wieder auflöst (Fresenius).

9) Es ist alsdann nothwendig, die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Magnesia-Mixtur abzukühlen, da in der Wärme unter Umständen basische Magnesiasalze ausfallen und das Gewicht des phosphorsauren Ammon-Magnesiums vermehren (Brunner).

10) Das Ausfällen der Phosphorsäure aus der schwach ammoniakalischen Lösung geschieht durch Chlormagnesium-Mixtur (nicht schwefelsaure Magnesia-Mixtur); dieselbe wird bereitet aus 110 Gramm krystall. Chlormagnesium, 140 Salmiak, 700 Ammoniakflüssigkeit (käufliche) und 1300 Wasser.

11) Zum Ausfällen von 0,1 Gramm Phosphorsäure setze man von dieser Mixtur 10 CC. hinzu; dieselben enthalten nahezu die doppelte Menge der zum Ausfällen der Phosphorsäure nothwendigen Magnesia. Ein gewisser Ueberschuss von Magnesia ist nicht unerwünscht, da die Anwesenheit löslicher Magnesiumsalze die Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Magnesiums in Ammoniak- und Salmiaklösung vermindert.

12) Nach dem Zusatz der Magnesia-Mixtur versetze man mit $^1/_3$ Volumen käuflicher conc. Ammoniakflüssigkeit, aber so, dass das Volumen der Flüssigkeit zusammen nicht 100—110 CC. übersteigt.

13) Nach Verlauf von 3—4 Stunden ist das phosphorsaure Ammon-Magnesium vollkommen abgeschieden und es kann dasselbe abfiltrirt werden.

14) Auf dem Filter wird der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (3 : 1) ausgewaschen bis die Chlorreaction im Filtrat eben verschwindet. Das Auswaschen übermässig lange fortzusetzen ist nicht gerathen, da phosphorsaures Ammon-Magnesium in verdünnter Ammoniak-Flüssigkeit zwar sehr schwer, aber immerhin doch nicht vollkommen unlöslich ist.

15) Eine Correction für das in 110 CC. gelöst gebliebene phosphorsaure Ammon-Magnesium anzubringen ist nicht zulässig. Die oben angeführten Control-Versuche fallen auch ohne eine derartige Correction eher um ein Geringes zu hoch wie zu niedrig aus.

16) Nach dem Trocknen wird das phosphorsaure Ammon-Magnesium von dem Filter getrennt (welches für sich verbrannt wird) geglüht, zuerst bei sehr schwacher Flamme, dann bei stärkerer und endlich im Gebläse. Es ist rathsam, das Glühen im Gebläse nicht zu unterlassen, da bei Anwesenheit von viel Molybdänsäure (Rose) aus der ammoniakalischen Lösung neben dem phosphorsauren Ammon-Magnesium auch Spuren von Molybdänsäure niederfallen, welche sich bei starker Glühhitze verflüchtigen.

Maasssanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Als maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure kommt ausschliesslich die Uranmethode in Betracht. Diese in vielen Fällen vortreffliche Methode gibt unter Umständen, namentlich da, wo es sich um die maassanalytische Bestimmung von saurem phosphorsaurem Calcium handelt, Resultate, welche mit denen der Gewichtsanalyse nicht übereinstimmen und meistens niedriger ausfallen, wie die Resultate nach letzterer Methode.

Diese Umstände zu ermitteln und einen Weg zur Vermeidung der in der Methode liegenden Fehlerquellen anzugeben, wird durch die nachstehend beschriebenen Control-Versuche beabsichtigt. Auf Grund derselben soll zum Schluss ebenso, wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung, der ganze Verlauf des Verfahrens kurz und übersichtlich dargestellt werden.

Fresenius, Neubauer und Luck (Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger, Zeitschrift für analytische Chemie X. 138) geben bei Beschreibung der Titrationsmethode mit Uran an, dass dieselbe nach dem seitherigen Verfahren nur absolut richtige Resultate gebe, wenn Phosphorsäure an Alkalien und Magnesia gebunden sei;

dagegen bringe die Anwesenheit von Eisenoxyd, Thonerde und auch von Kalk Schwierigkeiten mit sich, welche eine Modification des Verfahrens erheischten. Das seitherige Verfahren der Phosphorsäure-Titration bestand darin, dass zu einem bestimmten Volumen, meist 50 CC., der auf irgend eine Weise (siehe w. u.) bereiteten Phosphorsäure-Lösung, nach Zusatz einer bestimmten Menge von essigsaurem Natrium und freier Essigsäure, Uranlösung so lange zugesetzt wurde, bis nach dem Aufkochen der Flüssigkeit durch Blutlaugensalz in einem herausgenommenen Tropfen ein Ueberschuss von Uranlösung durch das Eintreten einer braunen Reaction angezeigt wurde.

Die Modification von Fresenius, Neubauer und Luck besteht darin, dass umgekehrt verfahren wird, so dass also zu einer abgemessenen Menge Uranlösung aus einer Bürette so lange Phosphorsäure-Lösung gesetzt wird, bis die durch Blutlaugensalz entstehende Reaction eben nicht mehr eintritt.

Veranlasst zur Einführung des modificirten Verfahrens wurden Fresenius, Neubauer und Luck durch das Verhalten des phorphorsauren Calciums in essigsaurer Lösung. Wenn nämlich eine essigsaure Lösung von phosphorsaurem Calcium erwärmt wird, so findet, wenn die Concentration der Lösung nicht eine zu schwache ist, eine Abscheidung von phosphorsaurem Calcium statt. Da nun die Titration mit Uranlösung nur in der Wärme günstige Resultate gibt, so schreiben Fresenius, Neubauer und Luck den häufig beobachteten zu niedrigen Ausfall der Titration gegen die Gewichtsanalyse dem Umstande zu, dass sich beim Erwärmen der Flüssigkeit phosphorsaures Calcium abgeschieden und so der Ausfällung mit Uran entzogen habe.

Dieses ist allerdings in einem Falle möglich; wenn man nämlich die Lösung des phosphorsauren Calciums vor dem Zusatze von Uranlösung erwärmt; und so scheint auch bei den Control-Versuchen von Fresenius, Neubauer und Luck, welche zu niedrige Resultate ergaben, verfahren zu sein. Wenn man jedoch die annähernd nothwendige Uranmenge in der Kälte zusetzt, und erst nach dem Zusatze erwärmt, so ist nicht abzusehen, wie eine Abscheidung von phosphorsaurem Calcium mehr als nach der umgekehrten Methode erfolgen soll. Man könnte allerdings den Einwurf machen, dass es nicht möglich sei, von vornherein einer Phosphorsäure-Lösung von unbekanntem Gehalt so viel Uranlösung zuzufügen, dass das Ausfällen des bleibenden Restes in der Hitze nicht mehr einträte; man wird sich jedoch bei Ausführung der

maassanalytischen Methode niemals bei einer Bestimmung beruhigen, sondern man wird, nach Ausführung der vorläufigen Bestimmung, bei der zweiten Bestimmung sicher im Stande sein, Uranlösung bis fast unmittelbar an den Sättigungspunkt hinzuzusetzen und dadurch das Ausfällen des phosphorsauren Calciums zu verhindern.

Diese Erwägungen sind durch die ausgeführten Control-Versuche vollkommen bestätigt: Ich kann die Aufführung längerer Zahlenreihen übrigens um so mehr ersparen, als kürzlich Schumann (Zeitschrift für analytische Chemie XI. 388) zu demselben Resultate gekommen ist.

Schumann hat häufig, wie er angibt zu hohe Resultate nach der umgekehrten Methode erhalten. Einen Grund hierfür zu finden, ist mir nicht möglich gewesen, da theoretisch beide Methoden dieselben Resultate geben müssen und bei unseren Control-Versuchen auch gegeben haben.

Knochenkohle-Superphosphat, 20 Grm. mit Wasser à 1 Lit., davon
a. 50 CC. zur Titration = 16,9 CC. Uranlösung tit. 0,00522 = **8,82 %** lösliche Phosphorsäure;
b. 20 CC. Uranlösung tit. 0,00522 = 59,1 CC. obiger Lösung = **8.83 %** lösliche Phosphorsäure.

Bakerguano-Superphosphat, 20 Grm. mit Wasser à 1 Lit., davon
a. 50 CC. = 29,2 CC. Uran × 0,00522 = **15,24 %** lösliche Phosphorsäure;
b. 20 CC. Uran tit. 0,00522 = 34,1 CC. obiger Lösung = **15,31 %** lösliche Phosphorsäure.

Da nun nach dem umgekehrten Titrirverfahren andere Resultate nicht erhalten werden, wenn man nur das alte Verfahren unter Anwendung der nothwendigen Vorsichtsmaassregeln ausführt, so sehe ich keinen Vortheil in der von Fresenius, Neubauer und Luck angegebenen Modification; ich bin sogar geneigt (und mit mir eine grosse Anzahl von Fachgenossen), das umgekehrte Titrirverfahren für umständlicher, zeitraubender und weniger vortheilhaft zu halten. Schon die Beobachtung der Endreaction (Uran gegen Blutlaugensalz), welche bei dem umgekehrten Verfahren zum Verschwinden gebracht werden muss, scheint mir nicht so sicher nach dem modificirten Verfahren, wie nach dem alten, wo das Eintreten derselben als Endpunkt angenommen wird. Ausdrücklich bemerke ich jedoch, dass ich diesen Punkten kein grosses Gewicht beilegen will; man kann bei sorgfältiger Ausführung nach dem neuen Verfahren gewiss genau dieselben Resultate erhalten

wie nach dem alten; jedenfalls liegt aber kein Grund vor, das alte Verfahren, welches man als bequem erkannt hat, aufzugeben.

Wenn ich nun auch annehmen zu können glaube, dass das neue Titrirverfahren vor dem alten keinen Vorzug besitzt, so soll damit durchaus nicht gesagt sein, dass das alte Verfahren in seiner bisherigen Handhabung vollkommen richtige Resultate ergeben hat. — Im Gegentheil, es zeigt sich zwischen gewichtsanalytischer Bestimmmung und Titrirverfahren regelmässig ein Unterschied, welcher zu Ungunsten des Titrirverfahrens ausfällt, so zwar dass nach dem Titrirverfahren zu niedrige Resultate erhalten werden.

Aus den zahlreichen Control-Bestimmungen, welche zur Prüfung des Titrirverfahrens ausgeführt wurden, will ich nur die in nachstehender Zusammenstellung zusammengefassten herausgreifen; ich glaube weiterhin auch noch beweisen zu können, dass nach dem bisher üblichen Verfahren die Resultate zu niedrig ausfallen müssen.

Die zu den nachstehenden Bestimmungen verwendeten Phosphorsäure-Lösungen waren aus „Superphosphaten" durch Extrahiren mit Wasser erhalten und es wurden nach den verschiedenen Methoden in den betreffenden Superphosphaten folgende Procentzahlen an Phosphorsäure gefunden:

Gewichtsanalytisch. (Chlormagnesium Mixtur)	Maassanalytisch. (Titer gegen phosphorsaures Natrium gestellt)	Differenz.
10,91 %	10,50 %	0,41 %
7,13 „	6,81 „	0,32 „
15,63 „	15,16 „	0,47 „
15,61 „	15,23 „	0,38 „
18,30 „	18,17 „	0,13 „
15,77 „	15,68 „	0,09 „
18,23 „	17,75 „	0,48 „
17,65 „	17,60 „	0,05 „
10,89 „	10,40 „	0,49 „
18,30 „	18,17 „	0,13 „
16,92 „	16,70 „	0,22 „
18,06 „	17,76 „	0,30 „
10,89 „	10,47 „	0,42 „
10,57 „	10,36 „	0,21 „
16,18 „	15,89 „	0,29 „

schläge im Gebläse, wenn dieselben nicht Spuren anderweitiger Verunreinigungen (z. B. Molybdänsäure) enthalten, nicht absolut nothwendig.

Uebrigens ist die Beobachtung, dass zur Bestimmung der Phosphorsäure Chlormagnesium-Mixtur der schwefelsauren Magnesia-Mixtur vorzuziehen sei, nicht neu, jedoch ohne Frage nicht so allgemein bekannt, dass es die Sache nicht verdiente, eindringlich in das Gedächtniss zurückgerufen zu werden.

So empfiehlt z. B. Brassier (Ann. de Chim. et de Phys. [4] VII. 335, Zeitschrift für analytische Chemie 5. 207) allerdings ohne weitere Bemerkung zum Ausfällen der Phosphorsäure Chlormagnesium-Mixtur. Ebenso Bunsen, Instruction für Untersuchung der badischen Mineralwasser (Zeitschrift für analytische Chemie X. 405), gleichfalls ohne auf die durch schwefelsaure Magnesia-Mixtur erwachsenden Fehler hinzuweisen, eine Mischung von Chlormagnesium-Salmiak und Aetzammoniak (dargestellt durch Lösung von Chlormagnesium in dem 6fachen Volumen Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Filtriren).

In aller Ausdehnung sind jedoch die bei der Phosphorsäure-Bestimmung zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln in Heinrich Rose's analytischer Chemie VI. Auflage, bearbeitet von Finkener, p. 512 sq. beschrieben.

Es heisst hier z. B. „Wird Phosphorsäure durch eine Magnesialösung gefällt, so ist der Niederschlag nur dann reine phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, wenn er entsteht in einer Lösung, die keine grösseren Mengen von Schwefelsäure oder Kali enthält. Bei Gegenwart von Schwefelsäure, wenn z. B. die Fällung durch eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium geschieht, enthält er schwefelsaure Magnesia und auch schwefelsaure Alkalien, falls diese vorhanden sind; er wiegt nach dem Glühen wenigstens $1^1/_2$% zu viel. — Auch Fresenius empfiehlt in seiner neuesten, im Erscheinen begriffenen Anleitung zur quantitativen Analyse Chlormagnesium-Mixtur, als den Vorzug vor der schwefelsauren Magnesia-Mixtur verdienend, — allerdings, ohne darüber Angaben zu machen, dass mit der schwefelsauren Magnesia-Mixtur unter Umständen so bedeutend zu hohe Resultate erhalten werden können. *)

*) Der Wortlaut in meiner Anleit. zur quantitativen Analyse 6. Aufl. pag. 403 ist folgender: Diese Mischung verdient den Vorzug, weil sie mit grösserer Sicherheit als die schwefelsaure Lösung (bei deren nicht ganz correcter Verwen-

Die im Vorstehenden gegebenen analytischen Zahlen sollen daher keineswegs etwas Neues bringen, sondern sollen nur dazu dienen, das längst Bekannte wieder in das Gedächtniss zurückzurufen. Referent muss allerdings selbst zugestehen, dass er die in der Anwendung von schwefelsaurer Magnesia-Mixtur enthaltenen Fehlerquellen gleichfalls früher nicht gekannt hat und erst durch Studium der in der Literatur zerstreuten Angaben auf dieselben aufmerksam geworden ist.

Um kurz das Resultat zu wiederholen: „Man wende, an der Stelle von schwefelsaurer Magnesia-Mixtur, Chlormagnesium-Mixtur an und man wird ohne weitere Umstände und Schwierigkeiten alle Fehlerquellen leicht vermeiden.

An die zur Controlirung der Methode ausgeführten Bestimmungen haben sich einige Versuche über die Zeitdauer, welche zum Ausfällen von Phosphorsäure durch Magnesia-Mixtur nothwendig ist, geschlossen, deren Resultat hier folgt. In allen Abhandlungen und Lehrbüchern findet sich nämlich die Angabe, dass man zur vollständigen Ausfällung, auch bei der von Fresenius angegebenen Concentration, 12—24 Stunden stehen lassen müsse. Rose, VI. Auflage p. 513, gibt allerdings an, dass 2stündiges Erwärmen auf 40° C. zur vollkommenen Abscheidung ausreiche.

Da der Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Magnesium, wenn die von Fresenius angegebene Concentration, (Summa 110 CC.) eingehalten wird, sich nach wenigen Minuten vollkommen absetzt, so lag die Vermuthung nahe, dass eine Abscheidung in kürzerer Zeit, als man bisher anzunehmen geneigt war, vor sich gehe und dass hier eine für analytische und technische Laboratorien höchst wünschenswerthe Abkürzung dieser Operation eintreten könne.

Folgende zwei Versuchsreihen liefern den Beweis, dass dem allerdings so ist.

Es wurden 50 CC. einer Lösung von phosphorsaurem Natrium mit Chlormagnesium-Mixtur versetzt und $^1/_3$ Volumen conc. Ammoniak zugefügt à 110 CC.

50 CC. = 0,2335 Gr. pyrophosphors. Natrium = 0,12465 Gr. Phosphorsäure
0,2330 „ „ „ = 0,12438 „ „
Mittel **0,12451** „ Phosphorsäure.

---

dung man öfters einen von basisch schwefelsaurer Magnesia nicht ganz freien Niederschlag erhält) genaue Resultate liefert. R. F.

1) nach 5 Min. abfiltrirt	0,1940 Grm. $Mg_2P_2O_7$	= 0,1241 Grm.*) Phosphors.			
„ 1 Stunde „	0,1950	„ „	= 0,1247	„	„
„ 2 Stunden „	0,1945	„ „	= 0,1244	„	„
„ 3 Stunden „	0,1950	„ „	= 0,1247	„	„
„ 4 Stunden „	0,1960	„ „	= 0,1254	„	„
„ 6 Stunden „	0,1960	„ „	= 0,1254	„	„
„ 18 Stunden „	0,1945	„ „	= 0,1244	„	„
2) nach 5 Min. abfiltrirt	0,1955	„ „	= 0,1250	„	„
„ 1 Stunde „	0,1945	„ „	= 0,1244	„	„
„ 2 Stunden „	0,1960	„ „	= 0,1254	„	„
„ 3 Stunden „	0,1955	„ „	= 0,1250	„	„
„ 4 Stunden „	0,1965	„ „	= 0,1257	„	„
„ 6 Stunden „	0,1965	„ „	= 0,1257	„	„
„ 18 Stunden „	0,1945	„ „	= 0,1244	„	„

Diese Zahlen zeigen, dass eine Zunahme des Niederschlages bei längerem Stehen nicht stattgefunden hat und dass es nicht nothwendig ist, die Flüssigkeit 12—24 Stunden stehen zu lassen. Drei bis vier Stunden reichen in der angegebenen Concentration vollkommen aus, um eine vollständige Ausscheidung des phosphorsauren Ammon-Magnesiums zu bewirken. Ganz selbstverständlich soll damit nicht behauptet werden, dass 3—4 Stunden unter allen Umständen, namentlich bei einer geringeren Concentration, ausreichen; schon der Augenschein lehrt hier, dass längere Zeit nothwendig ist, denn die Abscheidung von phosphorsaurem Ammon-Magnesium findet aus sehr verdünnter Lösung häufig erst nach mehreren Stunden statt.

Jedenfalls ergeben aber obige Versuchsreihen, denen ich noch zahlreiche Beispiele hinzufügen könnte, dass es nicht nothwendig ist, länger als 3—4 Stunden mit dem Abfiltriren des phosphorsauren Ammon-Magnesium-Niederschlages zu warten, wenn in den 110 CC. Flüssigkeit 0,1 bis 0,15 Gramm Phosphorsäure enthalten ist.

In den überwiegend meisten Fällen liegen die Verhältnisse bei der Phosphorsäure-Bestimmung nicht so einfach, wie bisher angenommen ist. Wenn alkalische Erden oder Metalle neben der Phosphorsäure in Lösung

*) Die Zahlen obenstehender Reihen können noch zum Belege für das gute Uebereinstimmen der durch Chlormagnesium-Mixtur ermittelten Phosphorsäure-Menge mit dem wirklichen Gehalt dienen. (M.)

sind, darf man dieselbe nicht direct mit Ammoniak versetzen, sondern es muss eine Trennung der Phosphorsäure von diesen Metallen stattfinden.

Als die vollkommenste Trennungsmethode ist nun allgemein die Abscheidung mit molybdänsaurem Ammon bekannt und gebräuchlich. Dieselbe gibt, wenn man die von Fresenius und Rose in ihren Lehrbüchern der analytischen Chemie gegebenen Vorschriften genau befolgt, so genaue Resultate, dass es unnützerweise zu weit führen würde, wenn hier die mir zur Disposition stehenden Zahlen aufgeführt werden sollten.

Es mag nur ein Punkt hervorgehoben werden:

Fresenius (Quantitative Analyse V. Auflage p. 333) gibt an, dass man die Phosphorsäure-Lösung mit molybdänsaurem Ammon 12—24 Stunden an einem nicht über 40° C. warmen Orte stehen lassen müsse. Man solle alsdann mit der Pipette eine Probe der über dem gelben Niederschlage stehenden klaren Lösung herausnehmen, mit dem gleichen Volumen Molybdänsäure-Lösung versetzen und längere Zeit bei 40° C. stehen lassen.

Eine Phosphorsäure-Abscheidung mit Molybdänsäure würde sich demnach über mehrere Tage erstrecken und bei dem häufigen Vorkommen dieser Bestimmungsmethode in analytischen Laboratorien wäre eine Abkürzung der Zeit hier gerade sehr wünschenswerth.

Bereits auf der Agricultur-Chemiker - Versammlung zu Dresden 1870 sind von H. Schultze und A. Bayer Mittheilungen gemacht, nach welchen eine Abkürzung der Zeit bei der Digestion mit Molybdänlösung zulässig erschien; 4—6 Stunden sollten vollkommen ausreichen, um die Phosphorsäure als phosphor-molybdänsaures Ammon auszufällen. Da Zahlenangaben über diese Abkürzung bisher nicht publicirt sind, so mögen folgende zwei Control-Reihen hier Platz finden.

I. Reihe. 50 CC. phosphorsaures Natrium liessen beim Abdampfen und Glühen

0,2330 Grm. $P_2Na_4\Theta_7$	=	0,1244	Grm. Phosphorsäure
0,2323 „ „	=	0,1240	„ „
0,2323 „ „	=	0,1240	„ „
Mittel	=	**0,1241**	Grm. Phosphorsäure.

Je 50 CC. wurden mit Molybdänlösung in gehörigem Ueberschuss bei 50° C. digerirt, der Niederschlag in verdünntem Ammoniak gelöst etc. und mit Chlormagnesium-Mixtur ausgefällt.

2 St. mit Molybdänlösung = 0,1941 Gr. $P_2Mg_2\Theta_7$ = 0,1243 Gr. Phosphors.
5 „ „ „ = 0,1956 „ „ = 0,1251 „ „
24 „ „ „ = 0,1950 „ „ = 0,1247 „ „

II. Reihe. 50 CC. phosphorsaures Natrium liessen beim Abdampfen und Glühen

0,2332 Grm. $P_2Na_4\Theta_7$ = 0,1245 Grm. Phosphorsäure
0,2326 „ „ = 0,1242 „ „
0,2335 „ „ = 0,1246 „ „
Mittel = **0,1244** „ „

2 St. mit Molybdänlösung = 0,1952 Gr. $P_2Mg_2\Theta_7$ = 0,1248 Gr. Phosphors.
5 „ „ „ = 0,1957 „ „ = 0,1252 „ „
24 „ „ „ = 0,1941 „ „ = 0,1241 „ „

Es reicht hiernach eine 4—6stündige Digestion allerdings zur vollkommenen Ausfällung der Phosphorsäure aus, wie nach zahlreichen weiteren Beispielen, welche anzuführen ich hier unterlasse, bestätigt werden kann.

So viel über die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, in wenigen Worten den ganzen Gang der Methode exact zusammenzufassen.

1) Zum Ausfällen mit molybdänsaurem Ammon verwende man 0,1 bis 0,2 Gramm Phosphorsäure, jedenfalls aber nicht über 0,2 Gramme; die Concentration der Phosphorsäure-Lösung wird am zweckmässigsten so eingerichtet, dass obige Menge in 50—100 CC. enthalten ist.

2) Die Molybdänlösung bereite man nach Fresenius, indem man 150 Gramm molybdänsaures Ammon in 1 Liter Wasser löst und in 1 Liter käufliche reine Salpetersäure *) giesst.

3) Von dieser Lösung setze man so viel zu, dass auf ein Theil Phosphorsäure ungefähr 50 Theile Molybdänsäure kommen.

Da das käufliche molybdänsaure Ammon ca. 83 % Molybdänsäure enthält, so sind, um 0,1 Gramm Phosphorsäure auszufällen, ungefähr 100 CC. obiger Molybdänlösung nothwendig.

4) Ein grösserer Ueberschuss von Molybdänsäure beeinträchtigt zwar nicht direct die Genauigkeit der Bestimmung, ist aber wegen der selten ausbleibenden Ausscheidung von Molybdänsäure, welche sich später schwierig im Ammoniak löst, unangenehm.

*) Nicht umgekehrt die Salpetersäure in die Lösung von molybdänsaurem Ammon. (M.)

5) Vier- bis sechsstündiges Digeriren mit der Molybdänlösung bei 50° C. ist zur vollkommenen Ausfällung der Phosphorsäure ausreichend.

6) Der gelbe Niederschlag wird nach dem Abkühlen abfiltrirt und mit einer Mischung von molybdänsaurer Ammon - Lösung mit Wasser (1 : 1 Fresenius) ausgewaschen. Es ist übrigens auch genügend, wenn die Waschflüssigkeit eine Concentration von 3 : 1 hat.

7) Der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon wird auf dem Filter mit warmem verdünntem Ammoniak (1 Theil käufliche conc. Ammoniakflüssigkeit + 3 Theile Wasser) gelöst. Die Lösung geht in warmem Ammoniak leichter vor sich wie in kaltem, und da das überschüssige Ammoniak durch Salzsäure zu neutralisiren, ein übermässig grosser Ueberschuss von Salmiak aber vom Uebel ist, so muss darauf gesehen werden, dass die Lösung des gelben Niederschlages in möglichst wenig Ammoniak erfolge.

8) Der grösste Theil des beim Lösen auf dem Filter unvermeidlichen Ammoniak-Ueberschusses wird mit Salzsäure neutralisirt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr schnell, sondern nur allmählich wieder auflöst (Fresenius).

9) Es ist alsdann nothwendig, die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Magnesia-Mixtur abzukühlen, da in der Wärme unter Umständen basische Magnesiasalze ausfallen und das Gewicht des phosphorsauren Ammon-Magnesiums vermehren (Brunner).

10) Das Ausfällen der Phosphorsäure aus der schwach ammoniakalischen Lösung geschieht durch Chlormagnesium-Mixtur (nicht schwefelsaure Magnesia-Mixtur); dieselbe wird bereitet aus 110 Gramm krystall. Chlormagnesium, 140 Salmiak, 700 Ammoniakflüssigkeit (käufliche) und 1300 Wasser.

11) Zum Ausfällen von 0,1 Gramm Phosphorsäure setze man von dieser Mixtur 10 CC. hinzu; dieselben enthalten nahezu die doppelte Menge der zum Ausfällen der Phosphorsäure nothwendigen Magnesia. Ein gewisser Ueberschuss von Magnesia ist nicht unerwünscht, da die Anwesenheit löslicher Magnesiumsalze die Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Magnesiums in Ammoniak- und Salmiaklösung vermindert.

12) Nach dem Zusatz der Magnesia-Mixtur versetze man mit $^1/_3$ Volumen käuflicher conc. Ammoniakflüssigkeit, aber so, dass das Volumen der Flüssigkeit zusammen nicht 100—110 CC. übersteigt.

13) Nach Verlauf von 3—4 Stunden ist das phosphorsaure Ammon-Magnesium vollkommen abgeschieden und es kann dasselbe abfiltrirt werden.

14) Auf dem Filter wird der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (3: 1) ausgewaschen bis die Chlorreaction im Filtrat eben verschwindet. Das Auswaschen übermässig lange fortzusetzen ist nicht gerathen, da phosphorsaures Ammon-Magnesium in verdünnter Ammoniak-Flüssigkeit zwar sehr schwer, aber immerhin doch nicht vollkommen unlöslich ist.

15) Eine Correction für das in 110 CC. gelöst gebliebene phosphorsaure Ammon-Magnesium anzubringen ist nicht zulässig. Die oben angeführten Control-Versuche fallen auch ohne eine derartige Correction eher um ein Geringes zu hoch wie zu niedrig aus.

16) Nach dem Trocknen wird das phosphorsaure Ammon-Magnesium von dem Filter getrennt (welches für sich verbrannt wird) geglüht, zuerst bei sehr schwacher Flamme, dann bei stärkerer und endlich im Gebläse. Es ist rathsam, das Glühen im Gebläse nicht zu unterlassen, da bei Anwesenheit von viel Molybdänsäure (Rose) aus der ammoniakalischen Lösung neben dem phosphorsauren Ammon-Magnesium auch Spuren von Molybdänsäure niederfallen, welche sich bei starker Glühhitze verflüchtigen.

Maasssanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Als maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure kommt ausschliesslich die Uranmethode in Betracht. Diese in vielen Fällen vortreffliche Methode gibt unter Umständen, namentlich da, wo es sich um die maassanalytische Bestimmung von saurem phosphorsaurem Calcium handelt, Resultate, welche mit denen der Gewichtsanalyse nicht übereinstimmen und meistens niedriger ausfallen, wie die Resultate nach letzterer Methode.

Diese Umstände zu ermitteln und einen Weg zur Vermeidung der in der Methode liegenden Fehlerquellen anzugeben, wird durch die nachstehend beschriebenen Control-Versuche beabsichtigt. Auf Grund derselben soll zum Schluss ebenso, wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung, der ganze Verlauf des Verfahrens kurz und übersichtlich dargestellt werden.

Fresenius, Neubauer und Luck (Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger, Zeitschrift für analytische Chemie X. 138) geben bei Beschreibung der Titrationsmethode mit Uran an, dass dieselbe nach dem seitherigen Verfahren nur absolut richtige Resultate gebe, wenn Phosphorsäure an Alkalien und Magnesia gebunden sei;

dagegen bringe die Anwesenheit von Eisenoxyd, Thonerde und auch von Kalk Schwierigkeiten mit sich, welche eine Modification des Verfahrens erheischten. Das seitherige Verfahren der Phosphorsäure-Titration bestand darin, dass zu einem bestimmten Volumen, meist 50 CC., der auf irgend eine Weise (siehe w. u.) bereiteten Phosphorsäure-Lösung, nach Zusatz einer bestimmten Menge von essigsaurem Natrium und freier Essigsäure, Uranlösung so lange zugesetzt wurde, bis nach dem Aufkochen der Flüssigkeit durch Blutlaugensalz in einem herausgenommenen Tropfen ein Ueberschuss von Uranlösung durch das Eintreten einer braunen Reaction angezeigt wurde.

Die Modification von Fresenius, Neubauer und Luck besteht darin, dass umgekehrt verfahren wird, so dass also zu einer abgemessenen Menge Uranlösung aus einer Bürette so lange Phosphorsäure-Lösung gesetzt wird, bis die durch Blutlaugensalz entstehende Reaction eben nicht mehr eintritt.

Veranlasst zur Einführung des modificirten Verfahrens wurden Fresenius, Neubauer und Luck durch das Verhalten des phorphorsauren Calciums in essigsaurer Lösung. Wenn nämlich eine essigsaure Lösung von phosphorsaurem Calcium erwärmt wird, so findet, wenn die Concentration der Lösung nicht eine zu schwache ist, eine Abscheidung von phosphorsaurem Calcium statt. Da nun die Titration mit Uranlösung nur in der Wärme günstige Resultate gibt, so schreiben Fresenius, Neubauer und Luck den häufig beobachteten zu niedrigen Ausfall der Titration gegen die Gewichtsanalyse dem Umstande zu, dass sich beim Erwärmen der Flüssigkeit phosphorsaures Calcium abgeschieden und so der Ausfällung mit Uran entzogen habe.

Dieses ist allerdings in einem Falle möglich; wenn man nämlich die Lösung des phosphorsauren Calciums vor dem Zusatze von Uranlösung erwärmt; und so scheint auch bei den Control-Versuchen von Fresenius, Neubauer und Luck, welche zu niedrige Resultate ergaben, verfahren zu sein. Wenn man jedoch die annähernd nothwendige Uranmenge in der Kälte zusetzt, und erst nach dem Zusatze erwärmt, so ist nicht abzusehen, wie eine Abscheidung von phosphorsaurem Calcium mehr als nach der umgekehrten Methode erfolgen soll. Man könnte allerdings den Einwurf machen, dass es nicht möglich sei, von vornherein einer Phosphorsäure-Lösung von unbekanntem Gehalt so viel Uranlösung zuzufügen, dass das Ausfällen des bleibenden Restes in der Hitze nicht mehr einträte; man wird sich jedoch bei Ausführung der

maassanalytischen Methode niemals bei einer Bestimmung beruhigen, sondern man wird, nach Ausführung der vorläufigen Bestimmung, bei der zweiten Bestimmung sicher im Stande sein, Uranlösung bis fast unmittelbar an den Sättigungspunkt hinzuzusetzen und dadurch das Ausfällen des phosphorsauren Calciums zu verhindern.

Diese Erwägungen sind durch die ausgeführten Control-Versuche vollkommen bestätigt: Ich kann die Aufführung längerer Zahlenreihen übrigens um so mehr ersparen, als kürzlich Schumann (Zeitschrift für analytische Chemie XI. 388) zu demselben Resultate gekommen ist.

Schumann hat häufig, wie er angibt zu hohe Resultate nach der umgekehrten Methode erhalten. Einen Grund hierfür zu finden, ist mir nicht möglich gewesen, da theoretisch beide Methoden dieselben Resultate geben müssen und bei unseren Control-Versuchen auch gegeben haben.

Knochenkohle-Superphosphat, 20 Grm. mit Wasser à 1 Lit., davon
a. 50 CC. zur Titration = 16,9 CC. Uranlösung tit. 0,00522 = **8,82 %** lösliche Phosphorsäure;
b. 20 CC. Uranlösung tit. 0,00522 = 59,1 CC. obiger Lösung = **8,83 %** lösliche Phosphorsäure.

Bakerguano-Superphosphat, 20 Grm. mit Wasser à 1 Lit., davon
a. 50 CC. = 29,2 CC. Uran $\times$ 0,00522 = **15,24 %** lösliche Phosphorsäure;
b. 20 CC. Uran tit. 0,00522 = 34,1 CC. obiger Lösung = **15,31 %** lösliche Phosphorsäure.

Da nun nach dem umgekehrten Titrirverfahren andere Resultate nicht erhalten werden, wenn man nur das alte Verfahren unter Anwendung der nothwendigen Vorsichtsmaassregeln ausführt, so sehe ich keinen Vortheil in der von Fresenius, Neubauer und Luck angegebenen Modification; ich bin sogar geneigt (und mit mir eine grosse Anzahl von Fachgenossen), das umgekehrte Titrirverfahren für umständlicher, zeitraubender und weniger vortheilhaft zu halten. Schon die Beobachtung der Endreaction (Uran gegen Blutlaugensalz), welche bei dem umgekehrten Verfahren zum Verschwinden gebracht werden muss, scheint mir nicht so sicher nach dem modificirten Verfahren, wie nach dem alten, wo das Eintreten derselben als Endpunkt angenommen wird. Ausdrücklich bemerke ich jedoch, dass ich diesen Punkten kein grosses Gewicht beilegen will; man kann bei sorgfältiger Ausführung nach dem neuen Verfahren gewiss genau dieselben Resultate erhalten

wie nach dem alten; jedenfalls liegt aber kein Grund vor, das alte Verfahren, welches man als bequem erkannt hat, aufzugeben.

Wenn ich nun auch annehmen zu können glaube, dass das neue Titrirverfahren vor dem alten keinen Vorzug besitzt, so soll damit durchaus nicht gesagt sein, dass das alte Verfahren in seiner bisherigen Handhabung vollkommen richtige Resultate ergeben hat. — Im Gegentheil, es zeigt sich zwischen gewichtsanalytischer Bestimmmung und Titrirverfahren regelmässig ein Unterschied, welcher zu Ungunsten des Titrirverfahrens ausfällt, so zwar dass nach dem Titrirverfahren zu niedrige Resultate erhalten werden.

Aus den zahlreichen Control - Bestimmungen, welche zur Prüfung des Titrirverfahrens ausgeführt wurden, will ich nur die in nachstehender Zusammenstellung zusammengefassten herausgreifen; ich glaube weiterhin auch noch beweisen zu können, dass nach dem bisher üblichen Verfahren die Resultate zu niedrig ausfallen müssen.

Die zu den nachstehenden Bestimmungen verwendeten Phosphorsäure-Lösungen waren aus „Superphosphaten" durch Extrahiren mit Wasser erhalten und es wurden nach den verschiedenen Methoden in den betreffenden Superphosphaten folgende Procentzahlen an Phosphorsäure gefunden:

Gewichtsanalytisch. (Chlormagnesium Mixtur)	Maassanalytisch. (Titer gegen phosphorsaures Natrium gestellt)	Differenz.
10,91 %	10,50 %	0,41 %
7,13 „	6,81 „	0,32 „
15,63 „	15,16 „	0,47 „
15,61 „	15,23 „	0,38 „
18,30 „	18,17 „	0,13 „
15,77 „	15,68 „	0,09 „
18,23 „	17,75 „	0,48 „
17,65 „	17,60 „	0,05 „
10,89 „	10,40 „	0,49 „
18,30 „	18,17 „	0,13 „
16,92 „	16,70 „	0,22 „
18,06 „	17,76 „	0,30 „
10,89 „	10,47 „	0,42 „
10,57 „	10,36 „	0,21 „
16,18 „	15,89 „	0,29 „

9,98 %	9,57 %	0.41 %
9,02 „	8,73 „	0,29 „
18,97 „	18,83 „	0,14 „
9,21 „	8,89 „	0,32 „
9,28 „	9,15 „	0,13 „
15,80 „	15,47 „	0,33 „

Im Mittel Differenz zwischen Gewichtsanalyse und Maassanalyse **0,29 %**.

Die Differenzen sind unter Umständen so bedeutend, dass die Fehler der maassanalytischen Methode für die Praxis schon bedenklich in das Gewicht fallen.

Um diesen Differenzen auf die Spur zu kommen, wurde zunächst das Verhalten einer Uranlösung gegenüber einer Lösung von phosphorsaurem Natrium einerseits und phosphorsaurem Calcium andererseits geprüft und dabei ergab sich folgendes bemerkenswerthe Resultat:

a. 50 CC. einer Lösung von phosphorsaurem Natrium, welche enthielten 0,1244 Gr. Phosphorsäure (cf. pag. 244), gebrauchten unter Zusatz von 10 CC. der bekannten essigsauren Natriumlösung + Essigsäure 23,5 CC. salpetersaure Uranlösung zur vollkommenen Ausfällung der Phosphorsäure, hiernach Titer der Uranlösung:

$$1 \text{ CC.} = \mathbf{0{,}00529}\ P_2\,\Theta_5$$

b. es wurde eine Lösung von saurem phosphorsaurem Calcium dadurch bereitet, dass reines basisch phosphorsaures Calcium mit der berechneten Schwefelsäuremenge digerirt, die Lösung zweckmässig verdünnt und im Filtrat nach vorherigem Ausfällen mit molybdänsaurem Ammon. der Gehalt gewichtsanalytisch bestimmt wurde:

50 CC. = 0,1862 Grm. $Mg_2\,P_2\,\Theta_7$ = 0,11909 Grm. $P_2\,\Theta_5$
0,1868 „ „ „ = 0,11947 „ „

Mittel 0,11928 Grm. $P_2\,\Theta_5$

50 CC. = 22,3 CC. der Uranlösung von Versuch a.

Hiernach stellt sich der Titer der Uranlösung nach dem Kalksalz

$$1 \text{ CC.} = \mathbf{0{,}00535}\ P_2\,\Theta_5.$$

Es stellt sich also der Titer der Uranlösung gegen saures phosphorsaures Calcium höher wie gegen phosphorsaures Natrium, oder mit anderen Worten: um eine gleiche Menge Phosphorsäure als Calciumsalz auszufällen, sind geringere Mengen Uranlösung nothwendig, als zum Ausfällen derselben Phosphorsäure-Menge aus dem Natriumsalz.

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nur darin gefunden wer-

den, dass sich aus dem Calciumsalz phosphorsaures Calcium neben dem phosphorsauren Uran niederschlägt, auch wenn man die Uranlösung zur Lösung des phosphorsauren Calciums in der Kälte zusetzt. Den directen Beweis kann man dadurch liefern, dass man Bestimmungen ausführt über die Zusammensetzung der aus der Lösung von saurem phosphorsaurem Calcium durch Uran entstehenden Niederschläge, durch welche nachgewiesen wird, dass die Niederschläge nicht aus reinem phosphorsaurem Uran bestehen, sondern anderweitige Beimengungen enthalten.

Zunächst wurde die in den Uran-Niederschlägen enthaltene Phosphorsäure-Menge bestimmt, um zu constatiren, ob die Niederschläge aus phosphorsauren Calciumsalzen die in der Lösung ursprünglich enthaltene Phosphorsäure-Menge voll enthielten. Es wurde so verfahren, dass in je 50 CC. einer Lösung von saurem phosphorsaurem Calcium nach dem Ausfällen durch molybdänsaures Ammon die Phosphorsäure mit Magnesia-Mixtur bestimmt und damit verglichen wurde die Phosphorsäure-Menge, welche resultirte, wenn man den Uran-Niederschlag aus derselben Lösung sammelte, in Salpetersäure löste, mit molybdänsaurem Ammon digerirte etc.

Die nachstehende Zusammenstellung lehrt, dass in den Uran-Niederschlägen genau ebensoviel Phosphorsäure wiedergefunden wird, als ursprünglich in der Lösung enthalten war.

Phosphorsäure aus 50 CC. Lösung.

	Direct bestimmt.	Aus dem Uran-Niederschlag.	Die verbrauchte Uranlösung hätte nach dem phosphors. Natrium-Titer nur ausfällen dürfen
Reines saures phosphorsaures Calcium . . .	0,11635 Grm.	0,11622 Grm.	0,11426 Grm.
Reines saures phosphorsaures Calcium . . .	0,11635 „	0,11667 „	0,11426 „
Reines saures phosphorsaures Calcium . . .	0,18436 „	0,18407 „	0,18198 „
Ammoniakalisches Superphosphat	0,09210 „	0,09216 „	0,08887 „
Aufgeschlossener Guano	0,093701 „	0,09281 „	0,091517 „
Knochenkohle-Superphosphat	0,11135 „	0,11220 „	0,10975 „
Bakerguano-Superphosphat	0,19085 „	0,18990 „	0,188295 „
Knochenasche-Superphosphat	0,161820 „	0,16140 „	0.158900 „

Durch vorstehende Zahlen ist der Beweis geliefert, dass in dem Uran-Niederschlage alle in der Lösung vorhanden gewesene Phosphorsäure enthalten ist, aber zugleich auch der Beweis, dass zur Ausfällung dieser Phosphorsäure-Mengen geringere Uran-Mengen hingereicht haben, als nach der Titerstellung gegen phosphorsaures Natrium erwartet werden durfte.

Der Niederschlag konnte daher nicht reines phosphorsaures Uran sein, sondern musste gleichzeitig Kalk enthalten.

In der That gelingt auch der Nachweis von Kalk in derartigen Niederschlägen sehr leicht und regelmässig.

Es wurde dabei derart verfahren, dass nach der Reissig'schen Methode aus der salpetersauren Lösung des Niederschlags die Phosphorsäure mit Zinn abgeschieden, mit Schwefelwasserstoff die geringen, regelmässig in Lösung gehenden, Spuren von Zinn entfernt, das Uran mit Schwefelammonium ausgefällt und aus der ammoniakalischen Lösung mit oxalsaurem Ammon der Kalk ausgefällt, gesammelt und gewogen wurde.

Ein Niederschlag, welcher auf diese Weise untersucht wurde, enthielt z. B.

0,2414	Gramm	Phosphorsäure,
0,9091	„	Uranoxyd,
0,0494	„	Kalk;

ausserdem nachweisbare Mengen von Natron.

Führt man nach dieser Analyse eine Berechnung derart aus, dass man ermittelt, wie viel Uranoxyd auf die gefundene Phosphorsäure gefunden werden müsste, nach der Annahme, dass der Niederschlag reines phosphorsaures Uran(oxyd) sei, so ergibt sich

$P_2 \Theta_5$ 0,2414 Gramm = 0,9700 Gramm Uranoxyd theoretisch; 0,9091 Grm. wirklich gefunden.

Es ist daher eine geringere Uran-Menge in dem Niederschlag aus sauren phosphorsauren Calcium-Lösungen enthalten, als dem Phosphorsäure-Gehalt entspricht, und daraus folgt:

„Zur Ausfällung einer gewissen Phosphorsäure-Menge gebraucht man unter den Verhältnissen, wie dieselben bei der Urantitration eingehalten werden, weniger Uranlösung als theoretisch zu berechnen ist, weil sich stets phosphorsaures Calcium mit dem phosphorsauren Uran niederschlägt."

Und es ist hiernach erklärlich, dass:

der Gehalt an Phosphorsäure in Lösungen von saurem phosphorsaurem Calcium zu niedrig gefunden werden muss, wenn man diesen Phosphorsäure-Gehalt nach dem Titer einer Uranlösung berechnet, welcher gegen phosphorsaures Natrium gestellt wurde.

Wenn die vorstehenden Erörterungen richtig sind, dann kann man dieselben leicht einer anschaulichen, experimentellen Prüfung unterwerfen; man braucht nur eine genau gleiche Phosphorsäure-Menge einerseits als phosphorsaures Natrium, andererseits als phosphorsaures Calcium mit derselben Uranlösung zu titriren, und man muss bis zum Eintreten der Endreaction beim phosphorsauren Natrium mehr Uranlösung verbrauchen, wie beim phosphorsauren Calcium.

Folgender Versuch ist in dieser Weise ausgeführt:

50 CC. saurer phosphorsaurer Calciumlösung, welche enthielten 0,1294 Gramm Phosphorsäure, gebrauchten bis zum Eintreten der Endreaction **25,0** CC. salpetersaure Uranlösung.

100 CC. einer Lösung von phosphorsaurem Natrium gaben eingedampft 0,9470 Gramm pyrophosphorsaures Natrium = 0,5055 Gramm Phosphorsäure; 0,1294 Gramm Phosphorsäure sind daher enthalten in 25,60 CC. Lösung; diese gebrauchten **25,6** CC. Uranlösung.

Titer der Uranlösung nach Calciumsalz = 0,005176,
Natriumsalz = 0,005055 p. CC.

In den vorstehend mitgetheilten Beobachtungen ist nun aber der Weg vorgeschrieben, welchen man einzuschlagen hat, wenn man die durch Ausfällen von phosphorsaurem Calcium in der Uran-Titrationsmethode liegende Fehlerquelle ausschliessen will. Man muss bei der Titerstellung derart verfahren, dass hier unter möglichst gleichen Verhältnissen gearbeitet wird, wie später bei Bestimmung der Phosphorsäure in den löslichen Calciumsalzen (Superphosphat-Lösungen); man darf daher den Titer der Uranlösung nicht gegen phosphorsaures Natrium stellen, sondern man muss zu diesem Zwecke phosphorsaures Calcium verwenden.

Im Laboratorium der agricultur-chemischen Versuchsstation Halle wurde anfangs reines basisch phosphorsaures Calcium mit der berechneten Schwefelsäure-Menge digerirt, von dem abgeschiedenen Gyps abfiltrirt und das resultirende Filtrat so verdünnt, dass in 50 CC. nahezu 0,125

Gramm Phosphorsäure (entsprechend einem $12^1/_2$procentigen Superphosphat, von welchem 20 Gramm à 1 Liter mit Wasser aufgefüllt waren) enthalten waren. Der Titer dieser Flüssigkeit wurde endlich, nach dem Ausfällen mit molybdänsaurem Ammon, gewichtsanalytisch mit Chlormagnesium-Mixtur gestellt.

Die Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit welcher man in jedem erforderlichen Falle die aus phosphorsaurem Natrium hergestellte Titerflüssigkeit durch einfaches Eindampfen controliren kann und welche die Herstellung und genaue Titerstellung Jedem, auch wenn er für die Ausführung der subtileren Molybdän-Methode nicht eingerichtet ist, gestattet, haben uns bewogen, dasselbe Verfahren auch für phosphorsaures Calcium zu versuchen; — und wie nachstehende Zahlen zeigen, auch mit Erfolg. Man braucht nämlich nur 3bas. phosphorsaures Calcium in einem möglichst geringen Ueberschuss von Salpetersäure zu lösen, um eine Titerflüssigkeit zu gewinnen, deren Titer durch Eindampfen und Glühen unter Beobachtung einiger, eigentlich sich von selbst ergebender, Vorsichtsmaassregeln zu stellen ist. Hierzu gehört als selbstverständlich, dass das phosphorsaure Calcium vollkommen frei von anderen Beimengungen (auch von neutralem phosphorsaurem Calcium) sei. Behandelt man nun ein solches reines phosphorsaures Calcium mit Salpetersäure, so entsteht saures phosphorsaures Calcium resp. freie Phosphorsäure; versetzt man aber mit Ammoniak, so sind alle Verhältnisse gegeben, um basisch phosphorsaures Calcium wieder zurückzubilden und man hat, wenn man durch Eindampfen den Titer einer solchen Lösung stellen will, nur ein abgemessenes Volumen unter Ammoniakzusatz einzudampfen und das entstehende salpetersaure Ammon durch Glühen zu verjagen, um aus der Wägung des basisch phosphorsauren Calciums den Gehalt der Titerflüssigkeit an Phosphorsäure zu erfahren.

Am Zweckmässigsten dürfte es hierbei sein, in einem Platinschälchen 50 CC. aus derselben Pipette, welche zur Titerstellung gegen die Uranlösung dient, einzudampfen, sodann mit Ammoniak zu befeuchten und zu glühen; als nothwendig hat sich hierbei ergeben, möglichst schnell und in einem wohlbedeckten Schälchen zu wägen, da das phosphorsaure Calcium auf der Wage sehr schnell an Gewicht zunimmt.

Die Richtigkeit dieser Methode der Titerstellung ist durch nachstehende Control-Bestimmungen mit molybdänsaurem Ammon resp. Magnesia-Mixtur erprobt.

a. eingedampft	50 CC. Lösung = 0,2710 Grm. $P_2 Ca_3 O_8$ = 0,12413 Grm. $P_2 O_5$
	50 „ „ = 0,2701 „ „ „ = 0,12373 „ „ „
	50 „ „ = 0,2713 „ „ „ = 0,12427 „ „ „
molybdäns. Ammon.	50 CC. Lösung = 0,1942 Grm. $P_2 Mg_2 O_7$ = 0,12429 Grm. $P_2 O_5$
mit Uran titrirt (Kalktiter)	50 CC. = 23,8 CC. Uran (1 CC. = 0,00522) = 0,12424 $P_2 O_5$
b. eingedampft	50 CC. Lösung = 0,2865 Grm. $P_2 Ca_3 O_8$ = 0,13125 Grm. $P_2 O_5$
	50 „ „ = 0,2891 „ „ „ „ = 0,13244 „ „ „
	50 „ „ = 0,2876 „ „ „ „ = 0,13175 „ „ „
molybdäns. Ammon.	50 CC. Lösnng = 0,2068 Grm. $P_2 Mg_2 O_7$ = 0,13235 Grm. $P_2 O_5$
	50 „ „ = 0,2069 „ „ „ „ = 0,13242 „ „ „

Es dürfte daher die oben beschriebene Methode der Titerstellung denselben Anspruch auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit machen und schneller und bequemer auszuführen sein, wie die Molybdän-Methode.

Wenn die Compensation eine annähernd constante war, dann mussten die mit dem Kalktiter auf ihren Phosphorsäure-Gehalt untersuchten Superphorphate nun eine bessere Uebereinstimmung mit der gewichtsanalytischen Bestimmung zeigen. Und so ist es auch in der That der Fall gewesen, wie nachstehende Beispiele zeigen.

Phosphorsäure in Procenten nach Gewichtsanalyse	Maassanalyse (Kalktiter)	Differenz
19,09	19,06	— 0,03
11,14	11,14	0,00
15,80	15,78	— 0,02
10,57	10,52	— 0,05
16,18	16,18	0,00
18,97	19,05	+ 0,08
11,30	11,16	— 0,14
19,30	19,40	+ 0,10
18,46	18,53	+ 0,07
18,70	18,66	— 0,04
31,73	31,73	0,00
9,34	9,36	+ 0,02
11,08	11,00	— 0,08

Obige, den analytischen Journalen der Versuchs-Station entnommene Zahlen dürften darthun, dass die Uebereinstimmung zwischen Maassanalyse und Gewichtsanalyse nichts zu wünschen übrig lässt, wenn man eine Uranlösung anwendet, welche gegen saures phosphorsaures Calcium gestellt ist, und es mag nochmals hervorgehoben werden, *dass man richtige Resultate nur erhält, wenn man als Titerflüssigkeit an Stelle der bisher üblichen Lösung von phosphorsaurem Natrium eine Lösung von saurem phosphorsaurem Calcium anwendet.*

Da phosphorsaures Natrium leichter in vollkommen reinem Zustande darzustellen resp. käuflich zu haben ist wie phosphorsaures Calcium, so lag der Wunsch nahe, aus phosphorsaurem Natrium eine Titerflüssigkeit herzustellen, welche obigen Verhältnissen Rechnung trug.

Es wurde demgemäss versucht, den Titer von phosphorsaurem Natrium gegen Uranlösung (essigsaure sowohl wie salpetersaure) unter Zusatz von Calciumsalzen zu stellen. Es wurde hierbei derart verfahren, dass der entstehende Niederschlag von phosphorsaurem Calcium in Salzsäure resp. Essigsäure aufgenommen und die Lösung unter Zusatz von 10 CC. essigsaurem Natrium + Essigsäure titrirt wurde. Der Erfolg entsprach jedoch den Erwartungen nicht; es wurden z. B. zu je 50 CC. phosphorsaurer Natriumlösung folgende Mengen von 10procentigen Lösungen einiger Kalksalze zugesetzt und an Uranlösung verbraucht

50 CC.	phosphorsaures Natrium	ohne Kalksalze	= 23,5 CC.	Uranlösung (salpetersaure)
50 «	« «	+ 1 CC. Chlorcalciumlösung	= 23,5 «	« «
50 «	« «	+ 3 CC. Chlorcalciumlösung	= 23,5 «	« «
50 «	« «	+ 10 CC. Chlorcalciumlösung	= 23,5 «	« «
50 «	« «	+ 6 CC. salpesaures Calcium	= 23,5 «	« «
50 «	« «	+ 6 CC. essigsaures Calcium	= 23,5 «	« «
50 «	« «	+ 20 CC. Gypswasser	= 23,5 «	« «
50 «	« «	ohne Kalksalze	= 23,9 «	Uranlösung (essigsaure)

50 CC. phosphorsaures Natrium + 3 CC. Chlorcalcium	= 23,9	Der Niederschlag v. phosphors. Calcium löste sich in den CC. essigs. Natrium u. Essigsäure, welche zur Titration zugesetzt wurden.
50 « « « + 10 CC. Chlorcalcium	= 23,9	
50 « « « + 3 CC. Chlorcalcium	= 23,9	Der Niederschlag v. phosphors. Calcium in Salzsäure gelöst, zur Titration wie gewöhnlich 10 CC. essigs. Natr. + $\ddot{A}$ zugesetzt.
50 « « « + 10 CC. Chlorcalcium	= 23,9	

Der erwartete Erfolg trat daher nicht ein und es musste bei der Anwendung von reinem phosphorsaurem Calcium als Titersubstanz verblieben werden. Eine Erklärung für diesen Umstand zu geben, sind wir ausser Stande; trotzdem haben wir geglaubt, mit obigen Beobachtungen nicht zurückhalten zu dürfen. Vielleicht gelingt es von anderer Seite, eine Erklärung oder Abhülfe zu finden.

Die vollständige Uebereinstimmung zwischen gewichtsanalytischer Bestimmung und Maassanalyse liess in einem Falle etwas zu wünschen übrig, wenn nämlich zur Untersuchung Superphosphate verwendet wurden, welche gleichzeitig Ammoniaksalze enthielten, wie dieselben in Form des aufgeschlossenen Peru-Guano's und der unter Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak bereiteten ammoniakalischen Superphosphate in den Handel kommen.

Folgende Zahlen sind bestimmt, den Beweis für Obiges zu liefern.

		Gewichtsanalyse. (Molybdän etc.)	Maassanalyse. (Kalktiter.)	Differenz
Ammoniakal. Superphosphat	I.	9,02 % $P_2\Theta_5$	8,86 % $P_2\Theta_5$	0,16 %
« «	II.	9,47 «	9,25 «	0,22 «
« «	III.	10,21 «	10,06 «	0,15 «
Aufgeschlossener Guano	I.	9,98 «	9,72 «	0,26 «
« «	II.	9,21 «	9,02 «	0,19 «
« «	III.	8,96 «	8,84 «	0,12 «

Der Grund des zu niedrigen Ausfalls der Titration konnte nur in der Anwesenheit von Ammoniaksalzen liegen; es wurden daher Titrationen in Lösungen von Superphosphaten versucht, denen man verschiedene Ammoniaksalze zugesetzt hatte, und hierbei folgende Resultate erhalten:

I. 50 CC. saures phosphorsaures Calcium = 0,12236 $P_2 \Theta_5$ wurden z. B. einerseits zum Titriren wie gewöhnlich mit 10 CC. essigsaurem Natrium und Essigsäure, andererseits mit essigsaurem Ammonium (in demselben Verhältniss) und Essigsäure versetzt.

50 CC. + 10 CC. essigs. Natr.	= 22,9 CC.	salpetersaurer Uranlösung,	
50 « + 10 « « Amm.	= 22,2 «	«	«

Die Reaction trat daher bei Zusatz von Ammonsalzen um 0,7 CC. früher ein. Dasselbe wurde bewirkt durch Zusatz anderer Ammonsalze:

50 CC.*) + 10 CC. conc. Salmiaklösung	= 22,3 CC.	salpeters. Uranlösung,	
50 « + 5 « « schwefels. Ammon.-Lsg.	= 22,2 «	«	«
50 « + 3 « « schwefels. Ammon-Lsg.	= 22,3 «	«	«
50 « + 1½ « « schwefels. Ammon-Lsg.	= 22,4 «	«	«

II. 50 CC. phosphors. Calcium = 0,18436 $P_2 \Theta_5$,

50 CC. + 10 CC. essigs. Natr.	= 34,4 CC.	salpeters. Uranlösung,	
50 « + 10 « essigs. Amm.	= 33,7 «	«	«
50 « + 10 « conc. schwefels. Ammon-Lösung	= 33,7 «	«	«
50 « + 5 « conc. schwefels. Ammon-Lösung	= 33,7 «	«	«
50 « + 2,5 « conc. schwefels. Ammon-Lösung	= 33,7 «	«	«

Es tritt nach den vorstehenden Zahlen bei Gegenwart von Ammonsalzen die Reaction der Uranlösung gegen Ferrocyankalium wesentlich früher ein wie ohne dieselbe, und es ist hieraus erklärlich, weshalb bei Gegenwart von Ammonsalzen die Maassanalyse auch bei Anwendung einer gegen saures phosphorsaures Calcium gestellten Lösung von salpetersaurem Uran zu niedrige Resultate ergeben muss.

Wenn man eine Erklärung für dieses Verhalten finden wollte, so könnte man geneigt sein anzunehmen, dass das saure phosphorsaure Calcium in diesem Falle von Einfluss auf das frühere Eintreten der Reaction bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammonsalzen gewesen sei. Dem ist jedoch nicht so; phosphorsaures Natrium zeigt unter denselben Verhältnissen eine ganz ähnliche Depression.

*) Gleichfalls unter Zusatz von 10 CC. essigs. Natr. + Essigsäure.

50 CC. phosphors. Natrium + 10 CC. essigs. Natr. = 23,5 CC. salpeters. Uranlösung,
50 « « « + 10 « essigs. Amm. = 23,0 CC. salpeters. Uranlösung.

Dieselbe Uranlösung wurde bei Anwendung von phosphorsaurem Calcium geprüft und ergab

50 CC. phosphors. Calc. + 10 CC. essigs. Natr. = 22,3 CC. salpetersaurer Uranlösung,
50 « « « + 10 « « Amm. = 21,5 CC. salpetersaurer Uranlösung.

(50 CC. phosphors. Natrium = 0,1244 Grm. $P_2 \Theta_5$
50 « « Calcium = 0,11928 « «).

Von einigem Interesse war es ferner, zu untersuchen, ob *hierbei essigsaure Uranlösung dasselbe Verhalten zeigt wie salpetersaure Uranlösung*:

50 CC. phosphors. Natr. = 0,1244 Grm. $P_2 \Theta_5$ + 10 CC. essigs. Natr. = 24,25 CC. essigs. Uranlösung,
50 « « « = 0,1244 « $P_2 \Theta_5$ + 10 CC. essigs. Amm. = 24,05 CC. essigs. Uranlösung,
50 « « Calc. = 0,11928 « $P_2 \Theta_5$ + 10 CC. essigs. Natr. = 22,6 CC. essigs. Uranlösung,
50 « « « = 0,11928 « $P_2 \Theta_5$ + 10 CC. essigs. Amm. = 22,4 CC. essigs. Uranlösung.

Das durch Ammonsalze verursachte frühere Eintreten der Reaction findet daher bei Anwendung von *essigsaurer Uranlösung* gleichfalls, *aber in weit geringerem Maasse* statt wie bei Anwendung von salpetersaurem Uran, und es kann hiernach in Frage kommen, ob es nicht gerathen ist, an Stelle des meistens zur Titration gebräuchlichen *salpetersauren Urans, essigsaures Uran* zu verwenden. *)

Es existirt nämlich von vielen Seiten ein Vorurtheil gegen die Anwendung von essigsaurem Uran, da man anzunehmen geneigt ist, das essigsaure Uran zersetze sich unter dem Einflusse des Lichtes schneller wie das salpetersaure Uran unter Abscheidung von basischem Salz, und eine Lösung von essigsaurem Uran verändere in Folge dessen schneller ihren Titer wie eine solche von salpetersaurem Uran.

---

*) *Neubauer* hat bekanntlich von Anfang an eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd empfohlen, vergl. meine Anl. zur quant. Anal. 5. Aufl. 339. R. F.

Dass salpetersaures Uran, wenn dasselbe mit einem ganz geringen Ueberschuss von freier Säure aufbewahrt wird, auch im directen Sonnenlichte seinen Titer nur sehr langsam verändert, war dem Referenten aus jahrelanger Erfahrung bei Anwendung des salpetersauren Urans bekannt; nicht so bei essigsaurer Uranlösung, und es wurden daher hierüber Control-Versuche ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurde krystallisirtes essigsaures Uran in Wasser aufgelöst (in der üblichen Verdünnung, 1 CC. = ca. 5 Milligr. $P_2\Theta_5$) und in einem mit Gummistöpsel verschlossenen Glase 2 Monate lang, so oft es möglich war, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Hierbei entstand, sobald die Lösung einige Zeit von der Sonne beschienen war, eine Trübung, welche sich bei anhaltendem Sonnenschein bis zu einem starken violetten Absatz steigerte.

Im diffusen Licht und über Nacht löste sich jedoch dieser Absatz fast vollständig in der Flüssigkeit wieder auf, um stets von Neuem zu erscheinen, wenn das Glas von der Sonne beschienen wurde.

Nach Verlauf von 2 Monaten, innerhalb welcher Zeit die Uranlösung reichlich oft dem Sonnenlichte ausgesetzt war, wurde der Titer, welcher anfangs festgestellt war, controlirt; vor dem Titriren wurde von der geringen Menge von Absatz, welcher sich in der Dunkelheit nicht wieder gelöst hatte, abfiltrirt.

50 CC. phosphors. Natrium + 10 CC. essigs. Natr. vor dem Exponiren = 24,0 CC. Uran

50 « « « + 10 « « « nach dem Exponiren = 24,3 CC. Uran.

Da 50 CC. phosphorsaurer Natrium-Lösung 0,1244 Gramm Phosphorsäure enthalten hatten, so stellt sich der Titer

vor dem Exponiren auf 0,00519 Grm. $P_2\Theta_5$ p. CC.

nach « « « 0,00512 « « «

Es war demnach eine geringe Veränderung des Titers eingetreten. Als jedoch gleichzeitig 250 CC. der gleichen Uranlösung, mit 10 CC. Acetum conc. versetzt, unter genau denselben Verhältnissen dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden, trat eine Trübung im Sonnenlichte nicht mehr ein und der Titer stellte sich:

vor dem Exponiren 50 CC. = 25,2 CC. Uranlösung = 0,004937 Gramm $P_2\Theta_5$ p. CC.

nach « « 50 « = 25,2 « Uranlösung = 0,004937 Gramm $P_2\Theta_5$ p. CC.

Es hatte also der Zusatz der geringen Menge von freier Essigsäure die essigsaure Uranlösung vollkommen haltbar und auch im directen Sonnenlichte unveränderlich gemacht.

Es kann daher ein Bedenken in der Anwendung von essigsaurer Uranlösung nicht gefunden werden, wenn man nur für Zusatz einer gewissen Menge von freier Essigsäure Sorge trägt, und es ist bei der geringen Depression, welche die essigsaure Uranlösung bei Gegenwart von Ammoniaksalzen zeigt, vielmehr zur Anwendung derselben zu rathen.

Einen geringen Fehler begeht man freilich immerhin bei der Titration ammoniakalischer Superphosphate auch bei Anwendung essigsaurer Uranlösung.

Uebrigens ist man auch im Stande, diesen Fehler zu eliminiren, wenn man nämlich den Titer der Uranlösung gegen phosphorsaures Calcium unter Zusatz von Ammonsalzen stellt. Folgende Bestimmungen mögen zum Belege dienen, und zwar ist es alsdann gleichgiltig, ob man essigsaures oder salpetersaures Uran anwendet.

Titerstellung:

Salpetersaure Uranlösung.

a) 50 CC. phosphors. Calc. = 0,11928 Grm. $P_2 O_5$ + 10 CC. essigs. Natr. = 22,3 CC. Uran,

b) 50 CC. phosphors. Calc. = 0,11928 Grm. $P_2 O_5$ + 10 CC. Amm. $\bar{A}$. = 21,5 CC. Uran,

tit. a = 0,00535 Gramm $P_2 O_5$ p. CC.

tit. b = 0,00555 « « «

Essigsaure Uranlösung.

c) 50 CC. phosphors. Calc. = 0,11928 Grm. $P_2 O_5$ + 10 CC. essigs. Natr. = 22,6 CC. Uran,

d) 50 CC. phosphors. Calc. = 0,11928 Grm. $P_2 O_5$ + 10 CC. essigs. Amm. = 22,4 CC. Uran.

tit. c = 0,00528 Gramm $P_2 O_5$ p. CC.

tit. d = 0,00533 « « «

Die Untersuchung wurde mit nachstehenden Superphosphaten ausgeführt.

1) **Ammoniakalisches Superphosphat,** (9,6 % Stickstoff in Form von schwefelsaurem Ammon); 20 Gramm à 1 Liter mit Wasser extrahirt, davon je 50 CC. zu den verschiedenen Bestimmungen.

Gewichtsanalyse = 0,1410 $Mg_2 P_2 O_7$ = **9,02%** $P_2 O_5$.
Maassanalyse je 50 CC.
Salpetersaures Uran:
10 CC. essigs. Natr. = 16,5 CC. Uran (tit. a) 0,00535 = **8,83%**
10 CC. essigs. Amm. = 16,4 CC. Uran (tit. b) 0,00555 = **9,10%**
Essigsaures Uran:
10 CC. essigs. Natr. = 17,1 CC. Uran (tit. c) 0,00528 = **9,03%**
10 CC. essigs. Amm. = 17,0 CC. Uran (tit. d) 0,00533 = **9,06%**

2) **Aufgeschlossener Guano** (10,4% Stickstoff); 20 Gramm Substanz à 1 Liter.
Gewichtsanalyse 50 CC. = 0,1560 $Mg_2 P_2 O_7$ = **9,98%** $P_2 O_5$.
Maassanalyse, je 50 CC.
Salpetersaures Uran:
10 CC. essigs. Natr. = 18,1 Uran (tit. a) = 0,00535 = **9,68%** $P_2 O_5$.
10 CC. essigs. Amm. = 18,0 Uran (tit. b) = 0,00555 = **9,99%** «
Essigsaures Uran:
10 CC. essigs. Natr. = 18,8 Uran (tit. c) = 0,00528 = **9,93%** $P_2 O_5$
10 CC. essigs. Amm. = 18,7 Uran (tit. d) = 0,00533 = **9,97%** «

3) **Aufgeschlossener Guano,** (9,5% Stickstoff); 20 Gramm Substanz à 1 Liter.
Gewichtsanalyse, 50 CC. = 0,1480 $Mg_2 P_2 O_7$ = **9,47%** $P_2 O_5$.
Maassanalyse,
Salpetersaures Uran:
10 CC. essigs. Natr. = 17,3 Uran (tit. a) = 0,00535 = **9,25%** $P_2 O_5$
10 CC. essigs. Amm. = 17,2 Uran (tit. b) = 0,00555 = **9,55%** «
Essigsaures Uran:
10 CC. essigs. Natr. = 18,1 Uran (tit. c) = 0,00528 = **9,56%** $P_2 O_5$
10 CC. essigs. Amm. = 17,9 Uran (tit. d) = 0,00533 = **9,54%** «

4) **Ammoniak-Superphosphat,** (9,6% Stickstoff); 20 Gramm Substanz à 1 Liter.
Gewichtsanalyse 50 CC. = 0,1434 $Mg_2 P_2 O_7$ = **9,19%** $P_2 O_5$.
Maassanalyse,
Salpetersaures Uran:
10 CC. essigs. Natr. = 16,8 Uran (tit. a) = 0,00535 = **8,99%** $P_2 O_5$
10 CC. essigs. Amm. = 16,6 Uran (tit. b) = 0,00555 = **9,21%** «
Essigsaures Uran:
10 CC. essigs. Natr. = 17,4 Uran (tit. c) = 0,00528 = **9,19%** $P_2 O_5$
10 CC. essigs. Amm. = 17,3 Uran (tit. d) = 0,00533 = **9,22%** «

Die nachstehende Zusammenstellung wird das gewonnene Resultat leicht erkennen lassen:

	Gehalt an löslicher Phosphorsäure.				
	nach der Gewichts-Analyse.	nach der Maassanalyse (tit. gegen phosphors. Ca.) Salpetersaures Uran.		Essigsaures Uran.	
		Unter Zusatz von Ammonsalzen	Ohne Zusatz von Ammonsalzen	Unter Zusatz von Ammonsalzen	Ohne Zusatz von Ammonsalzen
I.	9,02 %	9,10 %	8,83 %	9,06 %	9,03 %
II.	9,98 «	9,99 «	9,68 »	9,97 «	9,93 «
III.	9,47 «	9,55 «	9,25 «	9,54 «	9,56 «
IV.	9,19 «	9,21 «	8,99 «	9,22 «	9,19 «

Man kann nach obigen Zahlen annehmen, dass

1) der zu niedrige Ausfall der maassanalytischen Methode, welcher verursacht wird durch die Gegenwart von Ammonsalzen in den zu untersuchenden Objecten, vollständig compensirt wird, auch bei Anwendung von salpetersaurer Uranlösung, wenn man bei der Titerstellung Ammonsalze hinzufügt und dadurch die Verhältnisse denjenigen ammoniakalischer Superphosphate gleichmacht;

2) dass bei Anwendung von essigsaurem Uran die Wirkung der Ammonsalze bei Weitem weniger hervortritt wie bei salpetersaurem Uran, und dass mit essigsaurem Uran ohne Weiteres sehr annähernd richtige Resultate erhalten werden.

Es dürfte daher die Anwendung von essigsaurer Uranlösung derjenigen von salpetersaurer Uranlösung bei Ausführung der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure vorzuziehen sein; wenn man jedoch bei Anwendung von salpetersaurer Uranlösung bleiben will, so darf man in ammoniakalischen Superphosphaten nur absolut richtige Resultate erwarten, wenn man den Titer derselben unter Zusatz von Ammonsalzen stellt.

Zu untersuchen wäre in Bezug auf letzteren Punkt allerdings noch, ob in hochprocentigen ammoniakfreien Superphosphaten die unter Zusatz von Ammonsalzen ausgeführte Titerstellung mit der Gewichtsanalyse übereinstimmende Resultate ergibt, und es sind zu diesem Zwecke nachstehende Bestimmungen ausgeführt worden.

Baker-Guano-Superphoshat, 20 Gramm à 1 Liter, davon je 50 CC. verwandt.

Gewichtsanalyse: 0,2966 $Mg_2 P_2 \Theta_7$ = **18,97 %** $P_2 \Theta_5$.

Maassanalyse (salpetersaures Uran):
10 CC. essigs. Natr. (tit. a) 0,00535 × 35,6 CC. Uranlösung = **19,05 % $P_2 \Theta_5$**
10 CC. essigs. Amm. (tit. b) 0,00555 × 34,4 « « = **19,09 « «**

Maassanalyse (essigsaures Uran):
10 CC. essigs. Natr. (tit. c) 0,00528 × 36,2 CC. Uranlösung = **19,09 % $P_2 \Theta_5$**
10 CC. essigs. Amm. (tit. d) 0,00533 × 35,6 « « = **18,97 « «**

Knochenasche-Superphosphat, 20 Gramm à 1 Liter; dasselbe enthielt lösliches phosphorsaures Eisen, welches vor der Titration entfernt und bestimmt wurde. 200 CC. wurden mit 50 CC. essigsaurem Natrium + Essigsäure versetzt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt, geglüht, gewogen etc.; von dem Filtrat je 50 CC. = 40 CC. ursprünglicher Lösung zur Titration verwendet. Phosphorsäure an Eisen gebunden = 0,08 %.

Gewichtsanalyse: 50 CC. = 0,2530 $Mg_2 P_2 \Theta_7$ = 16,18 $P_2 \Theta_5$.
Maassanalyse: 50 CC. = 40 CC. ursprünglicher Lösung.
Salpetersaures Uran:
+ essigs. Natr. = 24,1 CC. Uran (tit. a) 0,00535 = 16,18 + 0,08 = **16,26 % $P_2 \Theta_5$**
+ essigs. Amm. = 23,3 CC. Uran (tit. b) 0,00555 = 16,16 + 0,08 = **16,24 % $P_2 \Theta_5$.**
Essigsaures Uran:
+ essigs. Natr. = 24,5 CC. Uran (tit. c) 0,00528 = 16,17 + 0,08 = **16,25 % $P_2 \Theta_5$**
+ essigs. Amm. = 24,1 CC. Uran (tit. d) 0,00533 = 16,06 + 0,08 = **16,14 % $P_2 \Theta_5$.**

Knochenkohle-Superphosphat 0,14 % Phosphorsäure an Eisen gebunden; Verdünnung wie oben.

Gewichtsanalyse: 50 CC. = 0,1767 $Mg_2 P_2 \Theta_7$ = **11,30 % $P_2 \Theta_5$.**
Maassanalyse: 50 CC. = 40 ursprünglicher Lösung.
Salpetersaures Uran:
+ essigs. Natr. = 16,4 CC. Uran (tit. a) 0,00535 = 11,01 + 0,14 = **11,15 % $P_2 \Theta_5$**
+ essigs. Amm. = 15,9 CC. Uran (tit. b) 0,00555 = 11,03 + 0,14 = **11,17 % $P_2 \Theta_5$.**
Essigsaures Uran:
+ essigs. Natr. = 16,9 CC. (tit. c) 0,00528 = 11,15 + 0,14 = **11,29 % $P_2 \Theta_5$**
+ essigs. Amm. = 16,4 CC. (tit. d) 0,00533 = 11,06 + 0,14 = **11,20 % $P_2 \Theta_5$.**

Die unter Zusatz von Ammonsalzen ausgeführten Titrationen geben also mit den gewichtsanalytischen Bestimmungen übereinstimmende Resultate.

Wenn man nun den Titer unter Zusatz von Ammonsalzen stellt, so ist es selbstverständlich nothwendig, bei Untersuchung ammoniakfreier Superphosphate beim Titriren Ammonsalze zuzufügen, da ohne einen solchen Zusatz die Resultate zu hoch ausfallen würden.

Als zweckmässig dürfte in diesem Falle vielleicht zu empfehlen sein, an Stelle des essigsauren Natriums ein für alle Mal essigsaures Ammon anzuwenden; ein Zusatz einiger CC. irgend welcher Ammonsalzlösung thut übrigens dieselben Dienste. Jedoch alle derartigen Umstände umgeht man bei Anwendung von essigsaurer Uranlösung.

Ein Schluss folgt noch aus den vorstehenden Erörterungen: Wo es sich um die Bestimmung unlöslicher Phosphorsäure handelt, verfährt man derart, dass man dieselbe durch Digeriren mit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure in Lösung bringt. Zur Titration muss nun die freie Säure zum grössten Theil abgestumpft werden, bevor man essigsaures Natrium zusetzt, und dieses Abstumpfen der freien Säure darf nicht durch Ammoniak geschehen, wenn man zur Titration eine salpetersaure Uranlösung verwendet, deren Titer ohne Zusatz von Ammonsalzen gestellt wurde. Unfehlbar würde man hierdurch zu niedrige Resultate erhalten.

Ueber die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure der Superphosphate.

Bei keiner anderen Bestimmungsmethode kommen so häufig Differenzen zwischen den Analysen verschiedener Chemiker vor, wie bei der Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure der Superphosphate. Der eine oder andere Punkt, welcher im Vorhergehenden erörtert worden, ist vielleicht geeignet, manche der bisher unbekannten Uebelstände und Unsicherheiten zu beseitigen, oder doch wenigstens eine solche Beseitigung anbahnen zu helfen; ebenso wichtig, oder man darf wohl sagen noch wichtiger, ist indessen die Feststellung eines Verfahrens, nach welchem man wirklich genau die ganze Menge der in einem Superphosphat in Wasser löslichen Phosphorsäure durch das der Analyse vorhergehende Extractionsverfahren in Lösung bekommt, nicht mehr und

nicht weniger. — Ein mit Schwefelsäure behandeltes basisch phosphorsaures Calcium (Superphosphat) ist nämlich keineswegs ein unveränderliches Präparat, sondern dasselbe zeigt in den meisten Fällen Neigung, beim längeren Aufbewahren, beim Uebergiessen mit Wasser an löslicher Phosphorsäure ab- oder zuzunehmen. Erklärlich sind derartige Veränderungen daher, dass niemals die Rohmaterialien einen solchen Feinheitsgrad besitzen, dass sich nicht grössere oder geringere Mengen von gröberen Partikelchen der Aufschliessung entzögen und durch überschüssige, in dem Präparat häufig enthaltene, Schwefelsäure namentlich beim Anreiben mit Wasser nachträglich aufgeschlossen würden und so eine Zunahme des Gehalts an löslicher Phosphorsäure bewirkten; oder dass andererseits ein Gehalt an Eisenoxyd ein Unlöslichwerden von löslich gewesener Phosphorsäure durch Bildung von basisch phosphorsaurem Eisen, also eine Abnahme des Gehalts an löslicher Phosphorsäure (und letzteres ist in praxi am Häufigsten der Fall), verursachte.

Eine allen Anforderungen entsprechende Extractionsmethode muss nun beide Verhältnisse berücksichtigen und darf nur so viel lösliche Phosphorsäure in dem Wasserextract liefern, als in dem Superphosphat in dem betreffenden Augenblicke wirklich in löslicher Form enthalten ist.

Im Nachstehenden soll eine Reihe von Versuchen mitgetheilt werden, welche darthun, dass derartige Veränderungen nicht zu den Seltenheiten gehören und sehr wohl unter Umständen das Resultat der Analyse in mehr wie zulässiger Weise beeinflussen können.

Die gebräuchlichste Methode, die in Wasser lösliche Phosphorsäure der Superphosphate zu gewinnen, besteht darin, dass man das Superphosphat (10—20 Gramm) mit einem gewissen Volumen Wasser übergiesst und nach häufigem Umschütteln nach einer gewissen Zeit abfiltrirt.

Es sind von uns nun ausgedehnte Bestimmungen ausgeführt, welche darthun sollten, ob die Dauer der Zeit, welche das Superphosphat mit dem Wasser in Berührung war, einen Einfluss auf die Menge der in Lösung gehenden Theile der Phosphorsäure habe. Dieselben ergaben nachstehendes Resultat:

Es zeigte sich kein Einfluss der Zeitdauer der Digestion bei nachstehenden Superphosphaten:

	3 Stunden	24 Stunden	
Knochenkohle-Superphosphat	11,14 %	11,09 %	lösl. P_2O_5
Ammoniak- «	14,20 %	14,23 %	«
Aufgeschlossener Guano	9,77 %	9,77 %	«

	3 Stunden	24 Stunden	
Knochenkohle-Superphosphat	12,83 %	12,83 %	lösl. $P_2 Θ_5$
Estremadura- «	13,69 %	13,76 %	«
Bakerguano- «	15,36 %	15,40 %	«
Knochenkohle- «	13,80 %	13,85 %	«
Phospho-Guano	15,46 %	15,50 %	«
Knochenkohle-Superphosphat	13,99 %	13,99 %	«
Bakerguano- «	18,47 %	18,52 %	«
Aufgeschlossener Guano	9,29 %	9,29 %	«
Knochenkohle-Superphosphat	10,52 %	10,52 %	«

Dagegen zeigte sich bei folgenden Superphosphaten, die, auffallenderweise, sämmtlich aus Bakerguano fabricirt waren, ein solcher Einfluss.

a) Zunahme des Gehalts bei längerem Digeriren.

	3 Stunden	24 Stunden	
Bakerguano-Superphosphat I.	18,31 %	19,20 %	$P_2 Θ_5$
« « II.	18,42 %	18,70 %	«
	1 Stunde	24 Stunden	
« « III.	18,58 %	19,22 %	«

b) Abnahme des Gehalts bei längerem Digeriren.

Bakerguano-Superphospat IV.	19,05 %	18,29 %	$P_2 Θ_5$
« « V.	18,74 %	18,52 %	«

Die angeführten Beispiele zeigen, dass in sehr vielen Fällen allerdings bei längerem Digeriren dieselbe Phosphorsäuremenge erhalten wird wie bei kürzerem, dass aber andererseits die Fälle nicht selten sind, in welchen sehr bedeutende Unterschiede zu Tage treten, und dass ein einheitliches Verfahren vereinbart werden muss, wenn man nicht durch die Art der Bereitung des Extractes den Grund zu dem verschiedenen Ausfall der in verschiedenen Laboratorien ausgeführten Analysen legen will.

Fresenius, Neubauer unb Luck empfehlen zur Bereitung des Extractes von Superphosphaten, dieselben auf einem Filter, womöglich mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, bis zur vollständigen Extraction der Phosphorsäure auszuwaschen, und ohne Frage ist dieses Verfahren als dasjenige zu bezeichnen, welches die richtigsten Resultate ergeben muss.

Auf einer in Magdeburg im Laufe des Februar 1872 zusammengetretenen Versammlung der hauptsächlich bei der Phosphorsäure-Untersuchung betheiligten Chemiker ist auch dieser Punkt in Anregung ge-

bracht und vorgeschlagen, man solle zur Bereitung des Extractes die Auswasch-Methode allgemein adoptiren. Fast einstimmig hat jedoch die Versammlung dieses Verfahren für unausführbar erklärt, da sich in den agricultur-chemischen und technischen Laboratorien die Arbeiten in gewissen Zeiten (Frühjahr und Herbst) derart häuften, dass die Ausführung einer jeden Gewinnungsmethode des Extractes, welche zeitraubender sei als die bisher übliche, undurchführbar sei und dass man nach Verhältnissen suchen müsse, unter denen man wenigstens annähernd richtige Resultate zu erhalten im Stande sei.

Allerdings muss zugegeben werden, dass das Auswaschen auf dem Filter zeitraubender ist wie die Bereitung des Extractes durch Uebergiessen mit einem Liter Wasser; man kommt jedoch immerhin verhältnissmässig schnell zum Ziele und unter Anwendung verhältnissmässig kleiner Wassermengen.

a) 5 Gramm Bakerguano-Superphosphat wurden mit Wasser in einer Reibschale zerrieben und auf ein Filter gespült ($55-60^{mm}$ Radius); hierzu waren erforderlich 50 CC. Wasser, es wurde vermittelst der Bunsen'schen Pumpe abgesogen und zweimal mit je 25 CC. Wasser ausgewaschen; Filtrat à 250 CC. verdünnt, davon 50 CC. mit molybdänsaurem Ammon gefällt etc.. Erhalten

0,2955 Grm. $Mg_2 P_2 \Theta_7$ = 0,1890 Grm. $P_2 \Theta_5$ = 18,90% lösl. $P_2 \Theta_5$
0,2965 « « = 0,1896 « « = 18,96% «

Der Rückstand wurde auf dem Filter mit nochmals 4 × 25 CC. Wasser ausgewaschen, Phosphorsäure bestimmt etc.. Erhalten

0,0175 Grm. $Mg_2 P_2 \Theta_7$ = 0,0112 Grm. $P_2 \Theta_5$ = 0,2% $P_2 \Theta_5$.

Die Lösung war noch schwach gelb gefärbt.

b) 50 Gramm Bakerguano-Superphosphat wie oben mit 50 CC. Wasser auf das Filter gebracht, mit 3mal je 25 CC. Wasser ausgewaschen, Filtrat à 250 CC. verdünnt, davon 50 CC. genommen. Erhalten

0,2955 Grm. $Mg_2 P_2 \Theta_7$ = 0,1890 $P_2 \Theta_5$ = 18,90% $P_2 \Theta_5$.

4 × 25 CC. lösten hierauf noch (Filtrat war noch gelb gefärbt) soviel, dass daraus erhalten wurden

0,0080 $Mg_2 P_2 \Theta_7$ = 0,00512 $P_2 \Theta_5$ = 0,1% $P_2 \Theta_5$.

Das Auswaschen auf dem Filter geht daher bei Anwendung der Bunsen'schen Luftpumpe schnell vor sich und es reichen 125 CC. Wasser zur Erschöpfung von 5 Gramm Superphosphat, wie aus Versuch b zu ersehen, vollkommen aus, denn das bei Versuch b von 100 CC. gelöste,

0,1 % $P_2 O_5$ ist wenig mehr als der Löslichkeit des bas. phosphorsauren Calciums in Wasser entspricht.

Trotzdem muss anerkannt werden, dass das Auswaschen auf dem Filter zeitraubender und umständlicher, namentlich aber in Laboratorien mit beschränkter Einrichtung schwerer durchzuführen ist, als die bisher allgemein gebräuchliche Methode, nach welcher das Superphosphat nach dem Anreiben mit Wasser in einem Literkolben eine gewisse Zeit unter gelegentlichem Umschütteln digerirt wird. Allerdings wird die Ausführung von 1 oder 2 Phosphorsäure-Bestimmungen nach der Auswasch-Methode an einem Tage in jedem Laboratorium auch mit kleinen Mitteln auszuführen sein; aber häufig sind gerade derartige Laboratorien mit Phosphorsäure-Bestimmungen zeitweise so überhäuft, dass die Ausführung von 10—20 Bestimmungen an einem Tage nicht zu den Seltenheiten gehört und schon wegen der mangelnden Filtrir-Vorrichtungen nicht durchzuführen ist.

Jedenfalls ist es aber, wenn man zu der Digestions-Methode greift, vortheilhaft, möglichst kurze Zeit zu digeriren, um Einflüsse, wie sie sich bei den oben angeführten Control-Versuchen gezeigt haben, möglichst zu vermeiden, und es kann sich fragen: wie lange Zeit der Digestion ist nothwendig, um die lösliche Phosphorsäure eines Superphosphats in Lösung zu bringen?

Nachstehende Versuche geben hierüber Aufschluss.

20 Gramm Superphosphat wurden in einer Reibschale mit Wasser aufgeschlämmt (unaufgeschlossene Partikelchen nicht zerrieben, um dieselben nicht der überschüssigen Säure zugänglich zu machen), in eine Literflasche gespült, bis zur Marke aufgefüllt und nach längerem oder kürzerem Stehen, wobei jede Viertelstunde heftig umgeschüttelt wurde, abfiltrirt.

a. Bakerguano-Superphosphat. Gehalt an lösl. Phosphorsäure:

gleich abfiltrirt	19,02 %	auf dem Filter ausgewaschen
nach 10 Minuten	18,95 %	
1/2 Stunde	19,02 %	
1 Stunde	18,87 %	a. 19,1 %
3 Stunden	19,05 %	b. 19,0 %
24 Stunden	18,29 %	

b. Knochenkohle-Superphosphat

gleich abfiltrirt	11,03 %
nach 3 Stunden	11,14 %
24 Stunden	11,09 %

c. Knochenkohle-Superphosphat

gleich abfiltirt	10,52 %
nach 3 Stunden	10,52 %
24 Stunden	10,52 %

Die Extraction der in Wasser löslichen Phosphorsäure geht daher in sehr kurzer Zeit vor sich und nach dem bekannten Verhalten der Superphosphate gegen Wasser, welches Veränderungen im Gehalt an löslicher Phosphorsäure nicht ausschliesst, muss man ein längeres Digeriren mit Wasser, wie dasselbe in der Praxis fast allgemein üblich ist, für manche Fälle geradezu als fehlerhaft bezeichnen und man muss die Zeitdauer der Digestion, wenn man diese Methode aus Zweckmässigkeitsgründen beibehalten will, auf ein Minimum reduciren.

In den überwiegend meisten Fällen wird allerdings bei längerem Digeriren dasselbe Resultat erhalten wie bei kürzerem, aber es gehören Veränderungen unter dem Einflusse des längeren Digerirens keineswegs zu den Seltenheiten.

Für Superphosphate, welche bedeutendere Mengen von Eisenoxyd oder Thonerde enthalten, wie z. B. die aus Lahnphosphoriten fabricirten Superphosphate, ist allerdings die Digestions-Methode nach den vielfach anderweit gemachten Erfahrungen schlechterdings nicht anwendbar, und es muss hier die Auswasch-Methode ihre Anwendung finden.

Zum Schluss mag hier ebenso wie bei der Gewichtsanalyse der systematische Gang der Maassanalyse eines Superphosphats kurz beschrieben werden.

1) 20 Gramm des Superphosphats werden in einer Reibschale mit Wasser übergossen, die zusammengeballten Klümpchen ohne starkes Aufdrücken zertheilt, in eine Literflasche gespült, diese bis zur Marke mit Wasser gefüllt, mit einem Stöpsel verschlossen, einige Minuten heftig umgeschüttelt und alsbald abfiltrirt.

(Längeres Stehen des Superphosphats mit Wasser schliesst Veränderungen im Gehalt an löslicher Phosphorsäure nicht aus).

Ausdrücklich mag hier nochmals bemerkt werden, dass obige Extractionsmethode für Superphosphate aus Lahnphosphoriten nicht anwendbar ist; es muss hier unter allen Umständen zu dem Auswaschen auf dem Filter gegriffen werden. (cfr. Fresenius, Neubauer und Luck).

2) Das Filtrat prüfe man darauf, ob auf Zusatz von essigsaurem Natrium ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisen entsteht.

Tritt dieser ein, so versetze man 200 CC. des Filtrats vom Superphosphat mit 50 CC. einer Lösung, welche per Liter 100 Gramm krystallisirtes essigsaures Natrium und 100 Gramm Acetum concentratum, gleich 30—40 Gramm Eisessig, enthält. Von dem entstehenden Niederschlage filtrire man ab, wasche denselben auf dem Filter 3—4 Mal mit siedendem Wasser aus (nicht häufiger, da Wasser bei längerem Auswaschen nicht unwesentliche Mengen auflöst), glühe im Platintiegel und ziehe 0,47 desselben als Phosphorsäure in Rechnung. Das Filtrat vom phosphorsauren Eisen wird zur Titration benutzt (50 CC. = 40 CC. ursprünglicher Lösung).

Tritt ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisen nicht ein, so werden 50 CC. direct unter Zusatz von 10 CC. der Mischung von essigsaurem Natrium und Essigsäure mit Uranlösung titrirt.

Essigsaures Natrium und namentlich freie Essigsäure sind nicht ohne Einfluss auf das Eintreten der Endreaction der Uranlösung gegen Blutlaugensalz. Es ist daher erforderlich, bei der Titerstellung der Uranlösung gegen phosphorsaures Calcium möglichst genau die gleiche Menge der obigen Mischung zuzusetzen wie bei der Analyse der Superphosphate, und es könnte Bedenken erregen, dass nach obiger Vorschrift zur Analyse eisenhaltiger Superphosphate auf 40 CC. Lösung des Superphosphats 10 CC. essigsaures Natrium + Essigsäure kommen, während bei eisenfreien Superphosphaten auf 50 CC. Phosphorsäure-Lösung 10 CC. der Mischung zugesetzt werden. Wenn man diesem Verhältniss Rechnung tragen will, so hat man in letzterem Falle (dann natürlich auch bei der Titerstellung) auf 50 CC. Phosphorsäure-Lösung 12,5 CC. essigsaures Natrium + Essigsäure zuzusetzen, und man fertigt sich zu diesem Zwecke am Bequemsten eine 12,5 CC. fassende Pipette an. Wir haben uns jedoch mehrfach überzeugt, dass ein Unterschied von 2½ CC. noch nicht von merkbarem Einfluss auf die Reaction ist.

3) Titerstellung der Uranlösung. 500 Gramm krystallisirtes salpetersaures oder essigsaures Uran, zu 14 Litern aufgelöst, geben eine Lösung, von welcher 1 CC. annähernd 5 Milligramm Phosphorsäure ausfällt. Es ist jedoch rathsam 25 bis 30 Gramm der Uransalze mehr anzuwenden, da sich beim Auflösen in Wasser fast regelmässig gewisse Mengen von unlöslichen basischen Salzen abscheiden.

Da das salpetersaure Salz stets freie Salpetersäure enthält, so fügt man zur Bindung derselben auf 500 Gramm Uransalz 50 Gramm essigsaures Natrium hinzu. Zur Lösung des essigsauren Urans setze man auf 500 Gramm essigsaures Uran 50 bis 100 Gramm Acetum concentratum hinzu, da freie Essigsäure die Lösung dieses Salzes haltbarer macht. Nothwendig ist es, die Uranlösung einige Tage stehen zu lassen, bevor man zur Titerstellung schreitet, da die Abscheidung des basischen Salzes nicht

sofort erfolgt und eine sogleich nach dem Auflösen abfiltrirte Uranlösung sich beim Stehen trüben und ihren Titer verändern würde.

Die Titerstellung geschieht nicht gegen phosphorsaures Natrium, sondern gegen saures phosphorsaures Calcium, unter Verhältnissen, welche denjenigen in den Superphosphat-Lösungen möglichst annähernd gleich sind.

Bei Anfertigung der Titerflüssigkeit verfährt man derart, dass man ca. 5,5 Gramm trockenes dreibas. phosphorsaures Calcium mit einer verdünnten Schwefelsäure digerirt, welche auf obige Menge 2,85 bis 2,90 Gramm $S\Theta_3$ enthält. Wir benutzen zu diesem Zwecke die zur Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp-Will dienende verdünnte Schwefelsäure, deren Schwefelsäure-Gehalt nach dem Stickstofftiter berechnet wird. Nach dem Digeriren wird die Masse mit Wasser zu 1 Liter verdünnt, von dem abgeschiedenen Gyps und den geringen Mengen unaufgeschlossenen basisch phosphorsauren Calciums abfiltrirt und in 50 CC. dieser Lösung nach vorherigem Ausfällen mit molybdänsaurem Ammon der Titer gewichtsanalytisch (mit Chlormagnesium-Mixtur, s. o.) festgestellt.

Bequemer und ebenso sicher ist es, reines basisch phosphorsaures Calcium in einem möglichst geringen Ueberschuss von Salpetersäure zu lösen und den Gehalt dieser Lösung an Phosphorsäure durch einfaches Eindampfen unter Ammoniakzusatz und nachheriges Glühen (siehe pag. 262) zu bestimmen.

Es ist zu berücksichtigen, dass lufttrocknes käufliches dreibas. phosphorsaures Calcium noch 10—15% Feuchtigkeit enthält; es muss dieser Umstand daher, wenn obiges Verhältniss zutreffen soll, bei dem Abwägen berücksichtigt werden.

50 CC. einer solchen Titerflüssigkeit enthalten annähernd 0,125 Gramm Phosphorsäure und werden annähernd durch 25 CC. der nach angegebener Vorschrift bereiteten Uranlösung ausgefällt.

Zur Titerstellung selbst werden 50 CC. der Phosphorsäure-Lösung (im Phosphorsäure-Gehalt entsprechend der Lösung eines $12\frac{1}{2}$procentigen Superphosphats, von welchem 20 Gramm à 1 Liter aufgelöst werden), mit 10 CC. essigsauren Natriums versetzt und Uranlösung zu der kalten Flüssigkeit bis nahe an den Beginn der Reaction zugelassen, sodann aufgekocht und in einem herausgenommenen Tropfen auf einer Porzellanplatte die Reaction mit Blutlaugensalz ausgeführt.

4) Die Endreaction erhält man am Schärfsten und Sichersten, wenn man gepulvertes Blutlaugensalz anwendet. Ganz frisch bereitete Lösung gibt allerdings gleichfalls eine scharfe und gleichmässige Reaction, ältere

Lösung jedoch nicht. Jedenfalls ist es nothwendig, wenn man mit Blutlaugensalz-Lösung reagiren will, die Lösung sehr häufig frisch zu bereiten.

5) In 50 CC. der Superphosphat-Lösung geschieht die Bestimmung der Phosphorsäure genau wie eben bei der Titerstellung beschrieben ist. Bei sehr hochprocentigen Superphosphaten (Baker, Mejillones) verliert die Endreaction unter Einhaltung der obigen Verhältnisse zuweilen etwas an Schärfe, weil die Lösungen zu concentrirt sind und das reichlich abgeschiedene phosphorsaure Uran die Reaction etwas verdeckt. Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man entweder nur 25 CC. anstatt der sonst üblichen 50 CC. abmisst und unter Zusatz von 25 CC. Wasser titrirt, oder (und auch dieses ist schon ausreichend) indem man zu 50 CC. noch 25 CC. Wasser hinzufügt.

Halle, im Juli 1873.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs im Chilisalpeter.

Nach Versuchen von O. Abesser
referirt von
Max Märcker.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Chilisalpeter bildet in neuerer Zeit sehr häufig den Gegenstand von Untersuchungen in agriculturchemischen und technischen Laboratorien. Da die Untersuchung sich fast ausschliesslich in den Monaten der landwirthschaftlichen Anwendung des Chilisalpeters, d. h. im April bis Juni jeden Jahres, anhäufen, so ist es von Wichtigkeit, eine Methode zu besitzen, welche schnell und einfach auszuführen ist.

Diesen Ansprüchen genügt die, in ihrer Zuverlässigkeit allerdings vorzügliche Methode von Schlösing nicht, weil dieselbe nicht einfach genug ist, um die Ausführung von mehrfachen Bestimmungen nebeneinander zu gestatten, eben so wenig aber auch die Methode von Siewert, deren Zuverlässigkeit ausserdem bei Gegenwart von geringen Mengen von Salpetersäure höher zu sein scheint wie bei Anwendung von grösseren Mengen; wenigstens stimmen die im Laboratorium der agriculturchemischen Versuchs-Station Halle gemachten Erfahrungen mit den in anderen analytischen Laboratorien ausgeführten Beobachtungen dahin über-

ein, dass die Siewert'sche Methode bei Anwendung von 1—1 $^{1}/_{2}$ Grm. Chilisalpeter, einer Menge, welche man verwenden muss, um eine einigermassen sichere Durchschnittsprobe zu haben, an Zuverläsigkeit häufig zu wünschen übrig lässt.

Dagegen ist es bekannt, dass man durch Erhitzen mit Kieselsäure, Quarzpulver, Sand, Boraxglas und saurem chromsaurem Kalium die Salpetersäure aus reinen salpetersauren Salzen austreiben und aus dem Gewichtsverlust bestimmen kann. (Fresenius, diese Zeitschrift I. 180).

Mit der Zunahme der Verwendung von Chilisalpeter sind leider Verfälschungen desselben nicht ausgeblieben; dieselben bestehen entweder in einer Beimengung von Kochsalz oder auch häufig von Stassfurter Kalisalzen, *) welche neben den Chlorverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden, schwefelsaure Salze derselben Metalle enthalten.

Es fragt sich nun: „ist bei Gegenwart derartiger Beimengungen die Bestimmung der Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust noch anzuwenden?

Zur Beantwortung dieser Frage sind nachstehende Control-Bestimmungen ausgeführt worden.

Für die Beimengung von reinem Kochzalz ist von Fresenius die Brauchbarkeit der Methode bereits dargethan (l. c.), dagegen konnte es fraglich erscheinen, ob die schwefelsauren Salze dasselbe Verhalten zeigten. **)

Wenn trotzdem im Nachstehenden noch einige Control-Versuche mit reinem Kochsalz angeführt werden, so geschieht dasselbe nur zu dem Zweck, die eventuellen Fehlergrenzen der Methode festzustellen. Die Ausführung der Versuche erfolgte derart, dass reines salpetersaures Natrium, mit den betreffenden Beimengungen in einem Platintiegel mit der ca. 7-fachen Menge geglühten kohlensäurefreien Quarzsandes sorgfältig gemischt und zur Austreibung der Salpetersäure nur so stark erhitzt wurde, dass ungefähr $^{1}/_{3}$ des Tiegels zum Glühen kam. Nach 4 Stunden wurde

*) Dieselben sind im Aussehen dem rohem Chilisalpeter sehr ähnlich.

**) Ich bemerke hierzu, dass schon Reich, von welchem die betreffende Methode der Salpetersäurebestimmung herrührt, nachgewiesen hat, dass die Anwesenheit schwefelsaurer Salze die Richtigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt (Berg- und Hüttenmänn. Zeit. 1861 Nr. 21) und dass ich bei Prüfung der Reich'schen Methode zu gleichem Resultate gekommen bin (diese Zeitschr. 1. 185.) R. F.

zum ersten Mal gewogen; nach weiterem Glühen blieb gewöhnlich das Gewicht des Tiegels constant.

I. Reines salpetersaures Natrium (trocken).

1,234 Grm. Substanz = 0,7830 Grm. Gewichtsverlust = 1,2325 Grm. $Na N\Theta_3$ = **99,88** Proc.
1,195 Grm. Substanz = 0,7585 Grm. Gewichtsverlust = 1,1939 Grm. $Na N\Theta_3$ = **99,91** Proc.

II. Salpetersaures Natrium und Kochzalz.

2 Proc. Na Cl; 1,4615 Grm. $Na N\Theta_3$ = 0,9295 Grm. Gewichtsverlust = 1,4631 Grm. $Na N\Theta_3$ = **100,11** Proc.
1,8225 Grm. $Na N\Theta_3$ = 1,1580 Grm. Gewichtsverlust = 1,8228 Grm. $Na N\Theta_3$ = **100,02** Proc.
5 Proc. Na Cl; 0,9810 Grm. $Na N\Theta_3$ = 0,6235 Grm. Gewichtsverlust = 0,9814 Grm. $Na N\Theta_3$ = **100,04** Proc.
1,1385 Grm. $Na N\Theta_3$ = 0,7225 Grm. Gewichtsverlust = 1,1373 Grm. $Na N\Theta_3$ = **99,89** Proc.
10 Proc. Na Cl; 1,3655 Grm. $Na N\Theta_3$ = 0,8670 Grm. Gewichtsverlust = 1,3647 Grm. $Na N\Theta_3$ = **99,94** Proc.
0,8495 Grm. $Na N\Theta_3$ = 0,5395 Grm. Gewichtsverlust = 0,8492 Grm. $Na N\Theta_3$ = **99,96** Proc.
50 Proc. Na Cl; 1,1995 Grm. $Na N\Theta_3$ = 0,7640 Grm. Gewichtsverlust = 1,2026 Grm. $Na N\Theta_3$ = **100,26** Proc.
0,9345 Grm. $Na N\Theta_3$ = 0,5965 Grm. Gewichtsverlust = 0,9389 Grm. $Na NO_3$ = **100,47** Proc.

III. Salpetersaures Natrium und schwefelsaures Natrium.

2 Proc. $Na_2 S\Theta_4$; 1,3725 Grm. $Na NO_3$ = 0,8710 Grm. Gewichtsverlust = 1,3713 Grm. $Na N\Theta_3$ = **99,92** Proc.
1,410 Grm. $Na N\Theta_3$ = 0,8957 Grm. Gewichtsverlust = 1,4099 Grm. $Na N\Theta_3$ = **99,99** Proc.
5 Proc. $Na_2 S\Theta_4$; 1,6567 Grm. $Na N\Theta_3$ = 1,058 Grm. Gewichtsverlust = 1,6654 Grm. $Na N\Theta_3$ = **100,52** Proc.
1,3160 Grm. $Na NO_3$ = 0,8403 Grm. Gewichtsverlust = 1,3227 Grm. $Na N\Theta_3$ = **100,51** Proc.

IV. Salpetersaures Natrium und Stassfurter Kainit (schwefelsaures Kalimagnesium mit hohem Kochsalzgehalt).

Da der Kainit Feuchtigkeit enthält, welche zum Theil vom Gyps und dem schwefelsauren Magnesium herrührend, nicht bei 100° C. entweicht,

so wurde derselbe so stark erhitzt, dass er gerade zum Schmelzen kam; diese Feuchtigkeitsmenge wurde von den Glühverlusten des salpetersauren Natriums abgezogen. Der Kainit enthielt 7,92 Proc. Feuchtigkeit.

ca. 20 Proc. Kainit.

0,981 Grm. $NaN\Theta_3$ + 0,212 Grm. Kainit = 0,6420 Grm. Glühverlust, minus 0,0154 Grm. $H_2\Theta$ = 0,6266 Grm. Salpetersäure = 0,9863 Grm. $NaN\Theta_3$ = **100,54** Proc.

1,150 Grm. $NaNO_3$ + 0,250 Grm. Kainit = 0,7490 Grm. Glühverlust, minus 0,0198 Grm. $H_2\Theta$ = 0,7292 Grm. Salpetersäure = 1,1478 Grm. $NaN\Theta_3$ = **99,81** Proc.

ca. 50 Proc. Kainit.

0,9610 Grm. $NaN\Theta_3$ + 0,5305 Grm. Kainit = 0,6535 Grm. Glühverlust, minus 0,0421 Grm. $H_2\Theta$ = 0,6114 Grm. Salpetersäure = 0,9624 Grm. $NaN\Theta_3$ = **100,15** Proc.

0,8990 Grm. $NaNO_3$ + 0,4455 Grm. Kainit = 0,6065 Grm. Glühverlust, minus 0,0351 Grm. H_2O = 0,5714 Grm. Salpetersäure = 0,8992 Grm. $NaN\Theta_3$ = **100,02** Proc.

Die vorstehenden Zahlen zeigen eine recht befriedigende Uebereinstimmung mit dem berechneten Werthe, und die Brauchbarkeit der Glühmethode für die Praxis ist um so weniger anzuzweifeln, als 1 Proc. $NaN\Theta_3$ nur 0,16 Proc. N entspricht; es würde sich auch bei der grössten Differenz der obigen Bestimmungen nur um einen Fehler von 0,086 Proc. N gehandelt haben.

Die Salpeteruntersuchung durch Glühen mit Sand etc. ist daher auch bei sehr starken Verunreinigungen des Salpeters mit Kochsalz, schwefelsauren Salzen, Kainit etc. brauchbar; selbstverständlich muss jedoch für den richtigen Ausfall der Wasserbestimmung, welche von dem Glühverlust in Abzug zu bringen ist, gesorgt werden; dieselbe muss unter Umständen bei höheren Temperaturen als 100° C. ausgeführt werden.

Beziehungen zwischen Catechusäure und Catechugerbsäure.

Von

Julius Löwe.

Schon in einer früheren Arbeit über diesen Gegenstand (Journal für praktische Chemie) habe ich auf die herrschenden Beziehungen zwischen Catechusäure und Catechugerbsäure, sowie auf die den Catechu zusammensetzenden Körper hingewiesen und dort der Eigenschaft der wässrigen Lösungen der Catechusäure Erwähnung gethan: nämlich nach kurzem Kochen die Beschaffenheit zu erlangen die Leimlösung zu fällen, eine Reaction, welche der reinen Catechusäure bekanntlich nicht zukommt. Ob die erwähnten Lösungen der Catechusäure nun diese Umänderung erleiden in Folge einer Sauerstoffaufnahme bei ungehindertem Luftzutritt, oder nur in Folge der Mitwirkung der höheren Temperatur, wie bei der Umwandlung der Gallusgerbsäure in Gallussäure, um diese Fragen schien es erforderlich engere Grenzen zu ziehen.

Da ich noch im Besitze völlig reiner Catechusäure war, so versuchte ich deren Verhalten in zugeschmolzenen Glasröhren bei Luftabschluss in Temperaturen von 108—110° C. zu studiren. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Gramme Catechusäure in zwei starken Glasröhren vertheilt, in heissem Wasser bis auf das kleinste Luftvolumen gelöst und nach Verdrängung der Luft die Spitzen der Röhren vor der Lampe schnell zugeschmolzen. Dieselben wurden darauf im gesättigten Kochsalzbade erhitzt. Nach Ablauf von 6—8 Stunden zeigte sich der wässrige Inhalt derselben kaum gefärbt und erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch. Die Operation des Erhitzens wurde wieder begonnen und 8 Tage lang unterhalten. Nach Verlauf dieser Zeit war der sonst klare Inhalt der dem Bade entnommenen Röhren tief gelb gefärbt und schied sich aus ihm selbst bei längerem Liegen kein krystallinisches Sediment von unveränderter Catechusäure aus. Es unterlag somit nach diesem Versuche keinem Zweifel, dass die Catechusäure auch bei Abschluss der Luft und nur in Folge der Temperatur eine Verwandlung in wässriger Auflösung erleidet, und da ferner der Inhalt beim Oeffnen der Röhren keinen Gasdruck noch Gasausströmung zu erkennen gab, so darf hieraus vielleicht weiter gefolgert werden, dass die ganze Umwandlung der Catechusäure sich lediglich mit einer Aufnahme oder Abgabe der Elemente des Wassers erklären liesse, da eine andere Annahme, wie Isomerie, vorläufig wegen der Differenz in der Zusammensetzung von Catechusäure und Catechugerbsäure

nicht herangezogen werden kann. Der den Röhren entnommene Inhalt gab nämlich mit den Auflösungen der Alkaloide, sowie mit Leimauflösung starke der Catuchugerbsäure sehr ähnliche Niederschläge, Brechweinstein liess die verdünnte Lösung anfangs klar, doch es stellte sich mit diesem Reagens, wie bei der Catechugerbsäure, erst nach einiger Zeit eine weisse flockige Fällung ein. Eine Mischung von Eisenchlorid und essigs. Natron in schwachem Ueberschusse erzeugt anfangs eine graublaue später sich mehr schwärzende, flockige Fällung.

Diesen erwähnten Erscheinungen nach bildet sich also aus der Catechusäure nur in Folge der höheren Temperatur eine Verbindung, welche, unzweifelhaft den Reactionen nach, in naher Beziehung zur Catechugerbsäure steht, wenn auch eine Identität beider noch näher zu begründen bleibt.

Der vereinigte Inhalt beider Röhren wurde darauf nochmals mit Aether geschüttelt, um die etwa der Reaction entgangene Catechusäure aus der wässrigen Auflösung zu entfernen; denn da die Catechugerbsäure sich wenig, die Catechusäure hingegen sich ungleich leichter und reichlicher in Aether löst, so konnte dieses Lösungsmittel einerseits zur Trennung beider, andererseits zu Feststellung der Uebereinstimmung des in ihm unlöslichen Theiles mit der Catechugerbsäure benutzt werden. Die ätherische Auflösung liess nach der Destillation einen verhältnissmässig geringen Rückstand von Catechusäure, welche bei Behandlung des Rückstandes mit kaltem Wasser krystallinisch zurück blieb, während sich sehr kleine Mengen einer zweiten Verbindung in Wasser mit gelber Farbe zu einer Lösung verflüssigten, die mit Alkaloiden, Leimlösung etc. Niederschläge erzeugte.

Die mit Aether geschüttelte wässrige Lösung liess nach Entfernung des Aethers beim Verdunsten neben Schwefelsäure einen bräunlichen, gummiartigen leicht abspringenden Rückstand vom Ansehen der Catechugerbsäure, welcher sich leicht und klar in kaltem Wasser auflöste und mit Alkaloiden, Leimlösung etc. Reactionen gab. Auch von Essigäther wird genannter fester Rückstand, ebenso wie die trockene Catechugerbsäure, mit rothbrauner Farbe verflüssigt.

Ich hoffe nach dieser vorläufigen Notiz, welche immerhin unsere Kenntnisse über das Verhalten der Catechusäure erweitert, später in dieser Zeitschrift auch die analytischen Belege über diese der Catechugerbsäure so nahestehende Substanz niederlegen zu können, da eine für die Analyse vielleicht ausreichende Menge nach Reinigung neben Schwefelsäure für

diesen Zweck zur Verdunstung steht. Zugleich hielt ich es für geboten die Versuche über Catechugerbsäure und Catechu nochmals aufzunehmen, um die analytischen Resultate von beiden in einen schärferen Vergleich zu stellen.

Frankfurt a. M., Juli 1873.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Selensäure.

Von

Otto Pettersson.

Zur Bestimmung der Selensäure ohne vorhergehende Reduction bediente man sich früher der Methode die Selensäure als selensauren Baryt auszufällen, verliess dieselbe aber wieder, weil der selensaure Baryt in noch höherem Grade als der schwefelsaure die Eigenschaft hat, andere an und für sich lösliche Barytsalze und Salze der Alkalien mit niederzureissen, so zwar, dass man den Niederschlag durch Auswaschen nicht von denselben befreien kann, — sodann aber auch, weil der selensaure Baryt in Wasser, mehr noch in verdünnter Säure, weit löslicher ist, als der schwefelsaure.

Um in Betreff der Löslichkeit in Wasser mich genauer zu unterrichten, stellte ich durch Behandlung reinen selensauren Baryts mit siedendem und mit kaltem Wasser gesättigte Lösungen dar und bestimmte die darin gelösten Mengen des Salzes.

100 CC. der in Siedehitze gesättigten wässrigen Lösung hinterliessen 0,0138 Grm. selensauren Baryt, und

100 CC. der kalt gesättigten Lösung 0,0118 Grm. — Ich bemerke, dass bei diesen Bestimmungen die erforderliche Correctur vorgenommen wurde für die geringe Menge Abdampfungsrückstand, welche 100 CC. des destillirten Wassers an und für sich hinterliessen.

Was das Verhalten des selensauren Baryts beim Glühen anbetrifft, so fand ich, dass derselbe Stunden hindurch einer schwachen Glühhitze ausgesetzt werden kann, ohne an Gewicht abzunehmen, dass er bei stärkerem Glühen theilweise, in der Weissglut aber vollständig unter Sauerstoffabgabe in selenigsauren Baryt übergeht. Ich habe diese Thatsache bei wiederholten Versuchen bestätigt gefunden, so dass ich mich dieser Methode zur Bestimmung des Selenäquivalentes bedienen konnte.

Aus einem vorbereitenden Versuche führe ich an, dass 1,3583 Grm. schwach geglühten selensauren Baryts wiederholt der stärksten Hitze des Schlösing'schen Gebläses ausgesetzt wurden. Nach zweimal wiederholtem Glühen verminderte sich das Gewicht des Tiegels nicht mehr. Der selenigsaure Baryt wog 1,2801 Grm., der selensaure Baryt hatte also 0,0782 Grm. oder 5,76 % verloren. Der berechnete Verlust beträgt, wenn man das Aequivalent des Selens zu 39,5 annimmt, 5,71 %. — Bei diesen Versuchen ist es durchaus nothwendig, den zu wägenden Tiegel vor dem Glühen in einen anderen einzusetzen, um das Eindringen von reducirenden Gasen zu verhüten.

Wie bekannt, wird Selensäure beim Kochen mit Salzsäure unter Entwickelung von Chlor zu seleniger Säure reducirt. Der Gedanke liegt nahe, diese Reaction zur Bestimmung der Selensäure zu benutzen, denn bestimmt man das entweichende Chlor, so lässt sich daraus die vorhandene Selensäure berechnen. Aber der Verlauf dieser Reduction beim Kochen mit Salzsäure war bisher nicht hinlänglich genau studirt und daher waren auch die Ansichten irrig, welche man in Betreff der darauf beruhenden Bestimmungsmethode der Selensäure gründete. Otto*) bemerkt z. B. ausdrücklich, dass die Reaction nicht leicht vor sich geht, und Wohlwill**) hält aus denselben Gründen die erwähnte Bestimmungsmethode für unmöglich.

Ich habe den Gegenstand studirt und bemerke darüber Folgendes:

1) Freie Selensäure und lösliche selensaure Salze werden, mit überschüssiger, einigermaassen concentrirter Salzsäure gekocht, leicht und vollständig zu seleniger Säure reducirt.

2) Auch unlösliche selensaure Salze, z. B. selensaurer Baryt, werden durch Kochen mit etwas concentrirter Salzsäure sehr leicht reducirt (bei dem Barytsalz muss man nach dem Kochen Wasser zusetzen, um das gebildete, in Salzsäure schwer lösliche Chlorbaryum zu lösen.)

3) Sehr verdünnte Salzsäure wirkt langsam und unvollständig auf Selensäure und die löslichen Salze derselben ein; auf die unlöslichen ist die Einwirkung selbst beim Kochen nicht sehr bedeutend.

4) Wenn man bei Ausführung von Analysen dies berücksichtigt und nicht zu verdünnte Salzsäure anwendet, so ist nach einem Kochen von

*) Graham-Otto, Lehrb. der Chem. 4. Aufl. II. 1. S. 634.

**) Ueber die isomorphen Mischungen der selensauren Salze. Göttingen 1860.

5—10 Minuten alle Selensäure reducirt, und das Chlor vollständig ausgetrieben.

Man sieht ein, dass in diesem Fall der jodometrischen Bestimmung des entwickelten Chlors nichts im Wege steht. Ich führe hier eine jodometrische Bestimmung der Selensäure an in selensaurer Kali-Thonerde.

In 0,2915 Grm. derselben wurde die Selensäure jodometrisch bestimmt, und dabei 46,38 CC. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron verbraucht, entsprechend 49,13 CC. der angewandten Jodlösung, wovon ausserdem 0,39 CC. zur Zurücktitrirung verbraucht wurden.

Die Jodlösung enthielt 5,30749 Grm. Jod in 1000 CC.

Von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons entsprachen 100 CC. 97,90 CC. der Jodlösung.

Die bei der Analyse ausgeschiedene Jodmenge war also 0,2605 Grm., entsprechend 0,1302 Grm. $Se\,O_3$ = 44,69%. Die berechnete Selensäuremenge ist 44,72%.

Ich habe mich dieser Methode beinahe jedesmal bedient, wo ich Selensäure zu bestimmen hatte, und sehr oft Gelegenheit gehabt sie zu controliren, theils durch Rechnung, theils durch Bestimmung in anderer Weise. Immer habe ich sehr genaue Resultate erhalten.

Die Ausführung der Bestimmung ist ganz dieselbe, welche in Fresenius, Anleit. zur quantitativen Analyse V. Auflage, § 130 ausführlich beschrieben ist.

Da die Reduction beim Kochen mit ziemlich concentrirter Salzsäure vollständig ist, und die Titrirung des Jods mit unterschwefligsaurem Natron eine der schärfsten Methoden der analytischen Chemie; da fernerhin für jede Gewichtsmenge von Selensäure sich das doppelte Gewicht Jod ausscheidet, wird die Bestimmung ausserordentlich genau, selbst bei sehr geringen Mengen der zu analysirenden Substanz. Der oben erwähnte Umstand, nämlich dass einer Gewichtsmenge Selensäure gerade das doppelte Gewicht Jod entspricht (das Aequivalent der Selensäure = 63,5; Jod = 127) macht die Berechnung äusserst einfach. Man braucht nur die Hälfte des unmittelbar bestimmten Jods zu nehmen, um die gesuchte Menge der Selensäure zu erhalten.

Zur technisch-chemischen Gasanalyse.

Von
Dr. F. Mohr.

(Hierzu Fig. 1 auf Taf. III.)

Das auf Seite 78, 80 und 81 dieses Bandes beschriebene Instrument zur Gasanalyse von Clemens Winkler ist, bei aller Zweckmässigkeit, sehr schwer herzustellen, leicht verletzbar und theuer. Wegen seiner Gestalt bietet es jeder äusseren Gewalt mit einem der beiden Schenkel einen langen Hebelarm als Angriffspunkt, und da alles aneinander geschmolzen ist, so bedingt jeder Bruch den Verlust des ganzen Instrumentes. Man kann jedoch dasselbe mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln des Glasblasetisches herstellen, wenn man Glasröhren seitlich anschmelzen kann. Es nimmt dann die in Fig. 1 abgebildete Gestalt an. — A ist die Messröhre von 100 bis 150 CC. Inhalt und in 5tel CC. getheilt. Damit steht bei 2 durch ein Kautschukrohr mit Quetschhahn das Einfüllrohr B in Verbindung, welches eine solche Weite hat, dass Wasser und Luftblasen an einander vorbei können, also 12—15^{mm}. Dieses Rohr hat 2 angeschmolzene Glasröhrchen, welche mit Kautschuk und Quetschhahn geschlossen sind, ebenso wie die Messröhre oben bei 1.

Die Operationen sind nun folgende:

1) Einsaugung des Gases: Man schliesst die unten gebogene Stelle des Rohres B durch eingegossenes Wasser und öffnet die Hähne 1, 2 und 3. Man aspirirt bei 3 und lässt so das Gas bei 1 eintreten; oder umgekehrt. Ist A mit dem Gas gefüllt, so schliesst man 1 und 2 und öffnet 3; oder man füllt A mit Wasser und lässt dies durch 2 und 3 abfliessen, während bei 1 das Gas eintritt.

2) Absorption. Man giesst die absorbirende Flüssigkeit bei m ein und lässt die Luft bei 3 austreten, so dass nun die ganze Röhrenleitung B gefüllt ist. Man öffnet 2. Die Flüssigkeit tritt durch den Druck von B in A ein und steigt durch Absorption sogleich etwas. Um die Absorption zu verstärken dreht man das Instrument, welches in der Mitte von einem Retortenhalter getragen wird, um dessen horizontale Achse. Es fliesst ein grosser Theil der Flüssigkeit aus B in A.

Man schliesst 2, richtet auf, füllt B von neuem und öffnet 2 vorübergehend, wobei noch einmal Flüssigkeit aus B in A einfliesst. Man wiederholt dies Umlegen noch einigemal bis keine fernere Raumverminderung in A mehr stattfindet.

3) Herstellung des atmosphärischen Drucks. Man öffnet 2 und lässt aus 4 so viel Flüssigkeit ausfliessen, bis die Niveaus in A und B gleich hoch stehen und schreitet dann zum Ablesen des übrigen Gasvolums.

Das dauernde Oeffnen der Quetschhähne geschieht durch Einschieben passender Holzkeile. Während des Nichtgebrauchs werden die Quetschhähne abgezogen. Der Schluss der Kautschukschläuche durch Quetschhähne ist sicherer und dichter als durch gläserne Hähne.

Neue Weingeistlampe.

Von

Dr. F. Mohr.

Durch die Weingeistlampe mit kreisförmigem Dochte und innerem Luftzug, welche Berzelius von Paris mitbrachte und empfahl, und die noch heute seinen Namen führt, wurde das chemische Laboratorium wesentlich verbessert. Viele Arbeiten, die man sonst unter einem Rauchfange mit Holz- oder Steinkohlen ausführen musste, konnten nun in einem Zimmer auf jedem Tische vorgenommen werden. In den grösseren Laboratorien ist die Weingeistlampe durch den Bunsen'schen Brenner verdrängt, aber dennoch bedienen sich viele Chemiker, die keine Gasleitung haben, derselben, und bei gewissen Arbeiten ist sie noch dem Gasbrenner vorzuziehen. So werden Platintiegel im Leuchtgas matt, rauh und zuletzt rissig von dem unvermeidlichen kleinen Gehalt des Gases an Schwefelkohlenstoff und zuweilen auch an Schwefelwasserstoff. Man bedient sich deshalb auch im analytischen Laboratorium noch stellenweise der Weingeistlampe um Filter mit feuerbeständigen Niederschlägen zu verbrennen. Die gewöhnliche Berzeliuslampe aus Messing hat folgende Nachtheile:

Man sieht nicht den Stand des Weingeistes und wenn er ausgebrannt ist, verbrennt auch ein Stück des Dochtes, — die Arbeit wird unterbrochen und unter Umständen können Flüssigkeiten zurücksteigen, — der Docht ist zu klein, und wenn er einigemal angebrannt ist, reicht er nicht mehr bis auf den Boden; das Verlöschen der Lampe tritt dann noch rascher ein, weil nicht aller Weingeist aufgesaugt werden kann. Es verdunstet viel Weingeist, weil die Fugen nicht dicht geschlossen

sind, so dass man eine längere Zeit nicht gebrauchte Lampe regelmässig leer findet; das Messing nimmt sehr bald von den Dämpfen und aufgespritzten Flüssigkeiten eine schwarze sehr unangenehme Farbe an.

Ich finde nun, dass eine gute Petroleumlampe mit durchsichtigem Oelgefäss alle diese Schwierigkeiten beseitigt, wenn man sie mit Weingeist füllt. Sie hat einen 3 bis 4mal so langen Docht, der übrigens niemals anbrennt, weil man in jedem Augenblick sehen kann, ob der Docht noch im Weingeist hängt, und man eine leere Lampe nicht anzuzünden versuchen wird. Der flache Docht, welcher in den Oelbehälter hineinhängt, wird durch die eigenthümliche Einrichtung des Brenners in einen Cylinder geschlossen. Man wählt einen solchen von bedeutendem Durchmesser, etwa 25—30^{mm} innerem Durchmesser an der Spitze. Die Art der Verbindung der Lampe mit dem chemischen Stative ergibt sich aus der Zeichnung Fig. 12. Der gläserne Fuss des Oelbehälters setzt sich mit harter Reibung in ein Holzklötzchen, welches sich über die Messingdrähte schiebt, auf die man auch die Berzelius'sche Lampe zu setzen pflegt. Ein gläserner Cylinder umgibt die Flamme und lässt sie immer sichtbar. Die Regulirung der Flamme ist sehr zart und sicher.

Fig. 12.



Bestimmung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff mit Jod.

Von

Dr. F. Mohr.

Bekanntlich hat Bunsen eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit auf die Wechselwirkung von schwefliger Säure und Jod gegründet, und die Bedingung nachgewiesen, unter welcher

die Zersetzung normal vor sich geht. Diese besteht namentlich in einer sehr starken Verdünnung der schwefligen Säure, wonach diese nur 0,04 % von der Flüssigkeit betragen soll. Dadurch ist die Nothwendigkeit gegeben sehr grosse Mengen Flüssigkeit anzuwenden, und das Ausgiessen ganzer Cylinder dieser sehr leicht verdunstenden und oxydirbaren Flüssigkeit ist eine besondere Quelle von Verlusten.

Ich finde nun, dass diese Schwierigkeit vollkommen beseitigt ist, wenn man die schweflige Säure in einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron aufnimmt; zunächst wirkt diese Lösung sogleich nicht im geringsten auf die blaue Jodstärke; es findet die sich bildende Schwefelsäure in dem Natron Bindung, und die Wechselwirkung zwischen Schwefelsäure und Jodwasserstoff ist ausgeschlossen. Zur Bestimmung der schwefligen Säure hat man die reine Säure in einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder anderthalb kohlensaurem Ammon aufzunehmen, und schwefligsaure Salze darin zu lösen.

Es tritt jetzt ganz dieselbe Wechselwirkung ein, wie bei der Oxydation der arsenigen Säure durch Jod bei vorwaltendem doppeltkohlensaurem Natron. Eine fernere Verdünnung kann hier keine Wirkung weiter äussern, als dass das verdünnende Wasser nicht frei von absorbirtem Sauerstoff ist, also ein geringeres Resultat veranlasst. Die Bedingung mit ausgekochtem und unter einer Oelschicht erkaltetem Wasser zu verdünnen ist eine der lästigsten bei dem Verfahren mit freier schwefliger Säure.

Die Messung des Schwefelwasserstoffs durch Jodlösung bietet ähnliche Unregelmässigkeiten. Es zeigt die mit Stärkelösung versetzte Flüssigkeit beim Zusatz von Jodlösung eine röthliche Farbe, die von der Stärkelösung abhängig ist und ohne sie nicht erscheint. Diese Färbung ist der Zersetzung fremd und stört das Erkennen des Endes. Es tritt ferner, nachdem die blaue Farbe schon erschienen war, nach einiger Zeit mehrmals Nachbleichen ein, und man ist über das Ende ganz im Ungewissen. Bei starker Verdünnung, oder bei einem Zusatz von kohlensaurem Ammon tritt diese röthliche Färbung nicht ein, allein es werden fast bei jeder Operation andere Zahlen erhalten.

So erforderten 10 CC. eines Schwefelwasserstoffwassers ohne Verdünnung 4,2 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung, dieselbe Menge mit Salzsäure versetzt 4,8 CC., mit kohlensaurem Ammon 7 CC. und dann wieder 7,7 CC.

Nach vielen Proben halte ich die Bestimmung von Schwefelwasserstoff durch Jod für vollkommen unsicher.

Zum Vergleich wurde dasselbe Schwefelwasserstoffwasser mit schwe-

felsaurem Eisenoxyd gemessen, wodurch eine entsprechende Menge Eisenoxydul entsteht, welches unmittelbar mit $^1/_{10}$ Chamäleon gemessen werden kann.

10 CC. Schwefelwasserstoffwasser in schwefelsaures Eisenoxyd, welches kein Oxydul aber viel freie Schwefelsäure enthielt, eingegossen, bildete eine durch ausgeschiedenen Schwefel milchig gefärbte Flüssigkeit, die 3mal hintereinander bei ganz ungleichen Verdünnungen jedesmal 6,2 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon erforderte. Diese Zahl liegt inmitten der mit Jod erhaltenen und ist offenbar richtiger, weil sie constant ist. Eisenchlorid gibt nahezu dieselben Zahlen, allein man kann leicht die Unsicherheit vermeiden, die aus der Wechselwirkung von Salzsäure mit Chamäleon hervorgeht.

Dagegen kann man den Eisenoxyd-Ammoniakalaun in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Vortheil anwenden, da er im krystallisirten Zustande sehr rein ist. Die Eisenmethode schützt am besten gegen jede Oxydation des zu messenden Schwefelwasserstoffs durch freien Sauerstoff, weil in dem Augenblicke, wo die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit in die Eisenlösung einfliesst, die Ausscheidung von Schwefel beginnt, indem sich das in saurer Lösung sehr wenig oxydirbare schwefelsaure Eisenoxydul bildet. Man kann deshalb ganz ruhig arbeiten, während man bei freiem Schwefelwasserstoff eine gewisse Eile nicht vermeiden darf.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich eine Beobachtung über das zehntel — unterschwefligsaure Natron, mit 24,8 Grm. im Liter, hinzufügen. Obgleich diese Lösung ziemlich haltbar ist, so ist sie dennoch nach längerem Aufbewahren nicht mehr richtig. Die eingetretene Zersetzung ergibt sich beim blossen Anschauen durch die Gegenwart eines Absatzes von pulverigem Schwefel. Die Flüssigkeit ist dann schwächer geworden, und man gebraucht zu viel davon. Es ist nun verdriesslich, wenn man um eine einzelne Bestimmung ex tempore zu machen, erst den Titer einer Maassflüssigkeit suchen oder feststellen, oder dieselbe neu bereiten muss. Oft zieht man dann die Gewichtsanalyse vor. Ich fand nun, das die Zehntel-Lösung von unterschwefligsaurem Natron ganz haltbar wird, wenn man ihr eine gewisse Menge anderthalb kohlensaures Ammon zusetzt. Zuerst hatte ich 20 Grm. dieses Salzes auf 1 Liter der Hyposulfitlösung genommen und die Flüssigkeit ist heute, nach 18 Monaten, noch ganz klar und titerrichtig auf frische Zehntel-Jodlösung. Die Lösung war in einer grünen Mineralwasserflasche dem Lichte ausgesetzt. Später nahm ich nur 5 Grm. kohlensaures Ammon auf 1 Liter,

und diese Flüssigkeit in farbigem Glase dem Lichte ausgesetzt, ist nach 6 Monaten noch vollkommen klar und titerrichtig. Es ist zweckmässig die Flüssigkeit in weissem, sehr klarem Glase aufzubewahren und sie auch vollkommen frei von jeder Färbung darzustellen, damit man aus dem blossen Anblick der Flasche erkennen kann, ob die Flüssigkeit noch richtig ist. Früher hatte ich immer das Licht im Verdacht und bewahrte deshalb die Flüssigkeit in einem Porcellankruge auf. Hier konnte man den Absatz nicht sehen, und als das Letzte ausgegossen wurde, zeigte sich ein bedeutender Bodensatz. Die schwach alkalische Natur des $1^1/_2$ kohlensauren Ammons scheint die Elemente der Säure, welche für sich nicht bestehen kann, zusammenzuhalten, so wie schon die schwächsten Säuren in stark verdünnten Lösungen eine Fällung von Schwefel bewirken. Ja man kann selbst das Wasser als eine schwache Säure in dieser Beziehung ansehen. Um hierüber Klarheit zu bekommen, löste ich etwas unterschwefligsaures Natron in dest. Wasser und leitete einen Strom reinen kohlensauren Gases hinein, welches durch doppelt kohlensaures Natron gegangen war. Anfangs blieb die Flüssigkeit klar, als sie aber erwärmt wurde, trübte sie sich sehr stark lange vor dem Kochen. Es ist also auch die Kohlensäure im Stande das unterschwefligsaure Natron zu zersetzen, und was hier durch Wärme rasch geschah, geschieht in der gewöhnlichen Temperatur in längerer Zeit. Da man bei der Bereitung der Maassflüssigkeit auf den Gehalt des Wassers an Kohlensäure nicht achtet, so ist denkbar, dass öfter das Verderben der Flüssigkeit von dem nicht beachteten Gehalt an Kohlensäure herrührte. Das anderthalb kohlensaure Ammon kann nun diese kleinen Mengen Kohlensäure binden, und es ist mir nun auch erklärlich, dass früher mir ein Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron diesen Zweck nicht erfüllte, da es keine Kohlensäure mehr aufnehmen konnte. Einfache Carbonate der Alkalien darf man aber wegen ihrer stärkeren Wirkung auf die Jodstärke nicht anwenden.

Sehr wahrscheinlich genügt auch ein Zusatz von 1 oder 2 Grm. kohlensauren Ammons, um den Zweck zu erreichen. Es ist noch zu bemerken, dass wenn man mit der $^1/_{10}$ Jodlösung endigt, das erste Erscheinen der blauen Farbe das Ende anzeigt. Das spätere Nachbleichen ist eine Wirkung des tetrationsauren Natrons, wenn vorher unterschwefligsaures Natron vorhanden war. Stärkelösung mit Jod gebläut wird durch einen Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron oder $1^1/_2$ kohlensaurem Ammon auch nach Stunden nicht entfärbt; ist aber ein Ueber-

schuss von unterschwefligsaurem Natron mit Jodlösung weggenommen worden, so verschwindet die Farbe nach einiger Zeit auch ohne Zusatz von Bicarbonaten.

Ueber Traubenzuckerbestimmung, auf das Kupferoxydul bezogen.

Von

Dr. F. Mohr.

Bei der Bareswil-Fehling'schen Methode der Traubenzucker-Bestimmung ist es nicht immer möglich das Aufhören des Entstehens eines gelben Wölkchens auf der Oberfläche oder das Verschwinden der blauen Farbe der Kupferlösung zu beobachten; so bei allen gefärbten Flüssigkeiten, rothem Wein, Bier, Most, Auszug aus süssen Früchten. Es ist deshalb mehrmals versucht worden den Zucker aus der Menge des Kupferoxyduls zu bestimmen, zuletzt noch durch Verwandlung des Kupferoxyduls in salpetersaures Oxyd und Titriren mit Cyankaliumlösung. Da man zu diesen Versuchen einen ganz reinen Traubenzucker bedarf, so wurde zunächst die Darstellung eines solchen vorgenommen.

Man löst möglichst kräftigen Stärkezucker im Wasserbade in etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser auf und filtrirt dann in einen Glastrichter, dessen Spitze unten durch einen Kork geschlossen ist. Wenn der Trichter beinahe gefüllt ist, setzt man ihn mit einer Glasplatte bedeckt auf einem Statif mehrere Monate in einen kühlen Keller, wo der Traubenzucker als Hydrat wieder krystallisirt.

Man löst nun den Stopfen und lässt alles noch Flüssige abfliessen; dann bedeckt man den Zucker mit einer Schichte Weingeist von 80% und deplacirt damit so lange, bis der Zucker blendend weiss ist. Man trocknet zuerst an freier Luft, dann in einem Chlorcalciumtopf. Wärme darf man nicht eher anwenden, bis die meiste Feuchtigkeit schon entfernt ist, weil sonst der Zucker in der Feuchtigkeit erweicht und zusammenbackt.

Es ist auffallend, wie wenig Zucker herauskrystallisirt, wenn man einen geringhaltigen Stärkezucker verwendet. Das Dextrin und die andern fremden Stoffe halten den Zucker in Auflösung.

Der Traubenzucker zersetzt bei seiner Wechselwirkung mit Kupferoxyd in alkalischer Lösung nach Fehling und Neubauer 10 At. Kupfervitriol. Da diese auf Cu_2O zurückgehen, so sind überhaupt 5 At. Sauerstoff ausgetreten.

Das Kupferoxydul nimmt 5 At. Sauerstoff auf, um wieder in Kupferoxyd überzugehen. Soll diese Oxydation nun durch $^1/_{10}$ übermangansaures Kali, mit 3,162 Grm. des Salzes im Liter, geschehen, so gibt jeder Cubikcentimeter $^1/_{10000}$ At. Sauerstoff ab, und es stellt also jeder Cub.-Cent. dieser Flüssigkeit den 5ten Theil von $^1/_{10000}$ At. Traubenzucker oder $\frac{0{,}0198}{5} = 0{,}00396$ Grm. Traubenzucker dar.

Bei der gewöhnlichen Zuckerprobe wird die alkalische Kupferlösung zuerst erhitzt, und dieser die Zuckerlösung aus der Bürette hinzugefügt. Es ist also von Anfang an viel Kupferlösung im Ueberschuss vorhanden; sie nimmt allmählich ab bis sie zu Ende ganz zerstört ist. In dem Falle, wo wir die Zuckerlösung nicht aus der Bürette, sondern gewogen oder gemessen auf einmal zusetzen, findet etwas Aehnliches statt, nur ist am Ende noch immer Kupferlösung im Ueberschuss und es musste ermittelt werden, ob die Grösse dieses Ueberschusses, der ganz unbekannt bleibt, keinen Einfluss auf das Resultat ausübt.

Die Fehling'sche Flüssigkeit stellte ich, wie dieser, mit 34,64 Grm. Kupfervitriol dar, nahm aber vom Tartarus natronatus nur 60 Grm. und 200 CC. Aetznatronlösung. Von dieser Lösung entsprechen 100 CC. einem halben Gramm reinen, trockenen Traubenzuckers. Sie wird immer in überschüssiger Weise angewendet.

0,2 Grm. Traubenzucker würden von dieser Lösung 40 CC. erfordern; es wurden nun dreimal 0,2 Grm. Traubenzucker abgewogen und in 3 Operationen 50, 70 und 90 CC. Kupferlösung hinzugefügt, zum Kochen erhitzt, nach dem Abkühlen auf ein neues Filtrum gebracht, ausgewaschen und dann weiter behandelt.

Das Kupferoxydul wird am besten mit saurem schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt, wodurch es sich leicht löst und eine entsprechende Menge Eisenoxydul bildet. Diese Lösung ist aus mehreren Gründen dem Eisenchlorid vorzuziehen. Sie ist nicht der Bildung von Chlor unterworfen, weil Salzsäure fehlt; sie hat eine viel schwächere Farbe wie Eisenchlorid und in freier Schwefelsäure ist das Eisenoxydul weit weniger empfindlich gegen Sauerstoff als bei freier Salzsäure. Man bereitet diese Lösung indem man rohes Caput mortuum oder Colcothar Vitrioli mit nur wenig

verdünnter englischer Schwefelsäure übergiesst und in einer Porzellanschale bis zur Trockne erhitzt. Man löst in warmem Wasser, was längere Zeit dauert, filtrirt und prüft ob Eisenoxydul vorhanden ist mit der Chamäleonlösung selbst. Im Fall dies sich zeigt, leitet man etwas Chlorgas hinein, lässt verstopft eine Zeitlang stehen und prüft dann von neuem auf Eisenoxydul. Sobald keines mehr vorhanden ist, öffnet man die Flasche, stellt sie warm und bläst mit einem Blasebalg wiederholt das Chlorgas heraus, bis solches nicht mehr wahrgenommen wird. Die Flüssigkeit hat concentrirt eine violett-röthliche Farbe, verdünnt ist sie ganz farblos. Man kann auch den käuflichen Eisenoxyd-Ammoniakalaun mit Zusatz von Schwefelsäure in gleicher Weise verwenden.

Die obigen 0,2 Grm. Traubenzucker in dieser Weise behandelt und das Eisenoxydul mit $^1/_{10}$ Chamäleon gemessen erforderten

bei 50 CC. Fehling'scher Lösung 49,4 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon,
« 70 « « « 49,5 « « «
« 90 « « « 49,2 « « «

es macht also im Wesentlichen keinen Unterschied, ob etwas oder viel mehr Kupferflüssigkeit verwendet wird, und man kann das Kupferoxydul als Maass des Traubenzuckers ansehen.

Die Messung mit $^1/_{10}$ Chamäleon ist ungleich schärfer als jene mit Cyankalium, abgesehen davon, dass sie richtiger ist. Sie umfasst auch eine Operation weniger, und die Chamäleonflüssigkeit aus reinen Stoffen bereitet ist fast für unbestimmte Zeit haltbar. Um nun den absoluten Werth der Zehntel-Chamäleonflüssigkeit auf Traubenzucker mit der obigen Voraussetzung, dass 1 At. derselben 10 At. Kupferoxyd reducirt, zu vergleichen, wurde eine Reihe Versuche mit sehr ungleichen Mengen der alkalischen Kupferlösung angestellt.

Die Resultate sind folgende:

Angewandte Menge Traubenzucker.	CC. $^1/_{10}$ Chamäleon.	1 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon = Grammen Traubenzucker.
0,2 Grm.	51,4	0,00390 Grm.
0,2 «	49,4	0,00404 «
0,2 «	49,5	0,00404 «
0,2 «	49,2	0,00406 «
0,2 «	49,3	0,00405 «
0,3 «	70,0	0,00420 «
0,376 «	101,9	0,00369 «
0,5 «	128,0	0,00366 «

0,5 Grm.	126,6	0,00395 Grm.
0,5 «	132,7	0,00376 «
0,5 «	123,6	0,00404 «
0,5 «	131,0	0,00382 «
0,5 «	127,5	0,00392 «
	Mittel	0,003933 Grm.

Das mittlere Resultat liegt also ganz nahe bei der theoretischen Zahl 0,00396 und man kann annehmen, dass diese durch die obigen Versuche bestätigt werde. Auch würde man keinen erheblichen Fehler machen, wenn man 1 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon = 4 Milligramm Traubenzucker setzte, da unter den 13 Versuchen 6 um ein Kleines über 4 Milligrammen stehen.

Wodurch überhaupt die Unterschiede in den obigen Zahlen begründet sind, ist nicht ganz einleuchtend.

Möglich dass das Kupferoxydul noch kleine Mengen organischer Körper einschliesst, welche auf Chamäleon wirken. Ein vollständiges Auswaschen des Kupferoxyduls ist absolut nothwendig, da die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt ziemlich lange die Chamäleonflüssigkeit entfärbt und zwar nicht rasch, wie Eisenoxydul, sondern langsam wie Oxalsäure.

Zur Werthbestimmung eines gegebenen Stärkezuckers hat man nur gleiche Mengen reinen und des zu untersuchenden Zuckers mit gleichen Mengen Kupferlösung zu behandeln und die beiden ausgewaschenen Mengen Kupferoxydul in obiger Weise zu messen. So wurde ein käuflicher Stärkezucker zu 0,5 Grm. abgewogen und als Kupferoxydul mit 93,4 CC. $^1/_{10}$ Cham. gemessen; 0,5 Grm. reiner Zucker erforderte 123,6 CC.; der Gehalt des Stärkezuckers ist also $\frac{93,4}{123,6} = 75,56\,\%$ reiner Zucker.

Neues Bürettengestell.

Von

Dr. R. Pribram.

(Hierzu Fig. 2 auf Taf. III.)

Das Bürettengestell besteht aus einem eisernen Stativ, auf dessen Träger b b eine eiserne Röhre a sich mit Leichtigkeit verschieben lässt. Die Röhre a ist etwa halb so hoch als der Träger des Stativs und hat

an ihren Enden je vier senkrecht und parallel zu einander stehende Arme e.

Jeder dieser gleichlangen Arme ist mit einer federnden Klemme versehen, in welche die Büretten eingespannt werden, wie die Figur zeigt.

Die ganze Vorrichtung kann auf dem beweglichen, vermittelst einer Schraube festzustellenden Untersatz f beliebig gedreht, auch hoch und niedrig gestellt werden. Die Holzringe c und d, deren innerer Ausschnitt verschieden gross sein kann, dienen zur genauen Centrirung, respective Senkrechtstellung, wenn man verschieden starke Büretten an einem Gestell anbringen will, und wird zu diesem Behufe ein solcher Ring mit dem Schlitz nach vorn in die obere Klemme gespannt. Der beschriebene Halter gewährt den Vortheil, dass man die Bürette leicht aus dem Gestelle nehmen kann ohne den Quetschhahn entfernen zu müssen.

Neuer Gasbrenner.

Von

Dr. R. Pribram.

(Hierzu Fig. 3 auf Taf. III.)

Der Gasbrenner, welchen Fig. 3 zeigt, gewährt den Vortheil, dass man ihn ganz nach Belieben als Spitzbrenner und als Rundbrenner gebrauchen kann.

Auf dem Bunsen'schen Brenner mit Vorrichtung, welche den Zutritt des Gases und den der Luft gleichzeitig regulirt und so das lästige Zurückschlagen der Flamme vermeiden lässt, befindet sich ein Messingaufsatz, welcher eine 4^{mm} dicke, 3 Centimeter im Durchmesser haltende Messingplatte a trägt. Die Ausströmungsöffnung in der Mitte der Platte kann durch ein drehbares Scheibchen verschlossen werden. Sobald der Schluss erfolgt ist, nimmt das Gemisch von Gas und Luft seinen Weg durch 12 Bohrungen von 2^{mm} Durchmesser, welche von der inneren Durchbohrung der Scheibe strahlenförmig nach aussen führen. Es entstehen somit nunmehr an der Peripherie der Scheibe 12 kleine Flämmchen und der Spitzbrenner erscheint in einen Rundbrenner verwandelt.

Apparat zum Nachfüllen zu filtrirender Flüssigkeiten oder zum Aussüssen von Niederschlägen.

Von

E. Bohlig.

(Hierzu Fig. 4 auf Taf. III.)

Der nachfolgend beschriebene einfache Apparat functionirt sehr sicher und eignet sich auf's Beste zum Nachfüllen beim Filtriren, zum Aussüssen von Niederschlägen, überhaupt zum Einhalten eines gleichen Flüssigkeits-Niveaus.

An dem Tische a befestigt man die Flasche b, deren Boden abgesprengt worden ist und neben derselben in gleicher Höhe eine Anzahl Glastrichter c, c, c. Mittelst Kautschukpfropfs d sind der Flasche b soviel Glasröhren eingefügt als Trichter vorhanden. An dem Ende jeder Röhre befindet sich ein Gummischlauch und an diesem ein hakenförmiges Glasröhrchen, welches auf dem Rande des zugehörigen Trichters hängt.

Das Stativ e trägt den Wagebalken f, dessen einer Schenkel ein Gewicht trägt, welches schwer genug ist, um einen unter demselben Arm hinweglaufenden Gummischlauch zuzuquetschen. Am andern Arm des Wagebalkens hängt der zur Regulirung des Zuflusses dienende Schwimmer g, ein Kochfläschchen, welches mit Wasser soweit gefüllt wurde, dass es bis zur Hälfte in die in b enthaltene Flüssigkeit taucht.

Zieht man den Heberschlauch h an, so füllt sich b und zwar bis zu beliebigem Niveau, je nachdem der Schwimmer g mehr oder weniger mit Wasser gefüllt wird.

Hat man auf diese Weise das beabsichtigte Niveau in b hergestellt, so senkt man die hakenförmigen Röhrchen etwas, bis sie gefüllt sind und hängt sie wieder auf den Trichter. Der Ausfluss der Flüssigkeit beginnt alsdann und schreitet gleichmässig fort, bis das Vorrathsgefäss i leer geworden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Einen neuen Gasbrenner empfiehlt Wolcott Gibbs.*) Derselbe besteht, wie Fig. 5 auf Taf. III zeigt, aus einem hohlen Metallring, der sich an einem verticalen Metallstab auf und ab bewegen lässt und mit zwei Hähnen versehen ist, von denen der eine Leuchtgas, der andere Luft zuführt. Der Ring ist mit einer Reihe kleiner Oeffnungen versehen, welche so angebracht sind, dass die blauen Flämmchen des brennenden Gases nach dem Mittelpunkte des Ringes zu gerichtet sind. Den nöthigen Luftstrom kann man mit Hülfe eines Wassertrommelgebläses oder eines gewöhnlichen Gebläses herstellen.

Der Verfasser empfiehlt es, als für viele Zwecke besonders vortheilhaft, die zu glühenden Tiegel vermittelst eines Dreifusses oder sonst auf geeignete Weise unterhalb des Ringbrenners zu bringen und durch allmähliches Herunterschieben desselben den Tiegel von oben nach unten fortschreitend zum Glühen zu bringen. Auch für Abdampfungen empfiehlt der Verfasser das von oben nach unten fortschreitende Erhitzen, es soll dadurch jeder Verlust durch Verspritzen oder durch Ueberkriechen von Salzlösungen vermieden werden.

Eine Modification des Rose'schen Tiegels hat Wolcott Gibbs**) angegeben. Dieselbe besteht einfach aus einem Deckel von porösem Porzellan oder Steinzeug, welcher in der aus Fig. 6 auf Taf. III ersichtlichen Weise über die in dem Tiegel zu glühende Substanz gedeckt wird, um Verluste zu vermeiden, welche dadurch herbeigeführt werden können, dass der Strom des durch die Porzellanröhre eingeleiteten Gases kleine Theilchen der Substanz mechanisch mitreisst.

*) Als Separatabdruck aus dem Am. Journ. of Science and Arts vom Verf. mitgetheilt.

**) Am. Journ. of Science and Arts, als Separatabdruck vom Verf. mitgetheilt.

Einen neuen Extractionsapparat, der jedoch nur eine Modification des von O. Storch*) angegebenen genannt werden kann, hat Zulkowski**) empfohlen. Die einfache Construction ist aus Fig. 7 auf Taf. III. ersichtlich. An das nach unten bis auf 5—6^{mm} lichte Weite verjüngte und bei c schief abgeschnittene Glasrohr M (Extractionsrohr) ist seitlich das Dampfrohr b von ebenfalls 5—6 Millimeter lichter Weite in der aus der Figur ersichtlichen Weise angeschmolzen. Diese Vorrichtung wird unten mit dem Kölbchen d und oben vermittelst eines Vorstosses mit einem Rückflusskühler durch gut schliessende Korkstopfen verbunden. Bei a befindet sich ein Baumwollenpfropf, welcher mit der Extractionsflüssigkeit (Aether, Alkohol, Benzol, Petroleumäther etc.) benetzt und sodann mit einem Glasstabe leicht eingedrückt wird.

Auf den Baumwollenpfropf kommt die zu extrahirende Substanz und der Kolben d wird ungefähr zu $^1/_3$ mit der Extractionsflüssigkeit angefüllt.

Eine von dem hydraulischen Stoss Anwendung machende Luftpumpe hat N. Jagn***) construirt. Sie dient demselben Zwecke wie die bereits vielfach in den Laboratorien eingeführte Bunsen'sche Wasserluftpumpe und soll vor dieser besonders den Vorzug haben, dass sie zur Erreichung eines Vacuums eine Höhe von mehr als 30 Fuss nicht erfordert, vielmehr mit grösster Bequemlichkeit mit jedem Wasserhahn in Verbindung gesetzt werden kann.

Bezüglich der Details der Construction muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

Einen neuen Heber hat Jos. Sedlaczek†) angegeben. Die Construction ist aus Fig. 8 auf Taf. III. ersichtlich. Ein etwa 2 Centimeter weites und 30—40 Centimeter langes, am unteren Ende bei k verengtes Glasrohr g trägt oben einen Korkverschluss, durch den das Mundstück M und der Heber h h′ luftdicht festgehalten werden. Der kürzere Schenkel h des Hebers ragt so tief in das Glasrohr g, dass er der massiven Glaskugel k, die als Ventil wirkt, eben noch den nöthigen Spielraum gestattet. Die Handhabung ist ohne weiteres verständlich.

---

*) Vergl. diese Zeitschr. **7**, 68.
) Dingl. polyt. Journ. **208, 298.
***) Poggendorffs Ann. **148**, 317.
†) Poggendorffs Annalen, **148**, 333.

Einen verbesserten Apparatenhalter zum Gebrauch bei Elementaranalysen hat F. v. Heyden*) construirt. Die Fig. 9 auf Tafel III. ist ohne Erklärung verständlich; ich mache nur darauf aufmerksam, dass die Schraube a den ganzen, in der Metallhülse des Fusses verschiebbaren Obertheil feststellt, während die Schraube b die eine horizontale Verschiebung vermittelnden Querarme, die Schrauben c c die Drähte y y, d endlich den Draht x festhalten. Letzterer hat den Kaliapparat in geneigter Stellung zu fixiren.

Einen Ofen zur Erzeugung hoher Temperaturen haben L. Forguignon und A. Leclerc**) angegeben. Derselbe ist zum Erhitzen kleiner Platin- oder Porzellantiegel bestimmt und erfordert nur die Anwendung der in fast allen Laboratorien vorhandenen mit Gas gespeisten Glasbläserlampe.

Der Apparat besteht aus einem oben und unten offenen Cylinder in dessen Mitte der Tiegel durch ein Platindreieck getragen wird; auf den Cylinder setzt man oben einen gewölbten Deckel, der 8 symmetrisch vertheilte Oeffnungen hat und auf welchem noch ein kleiner Schornstein von Eisenblech aufgesetzt ist. Die Vorrichtung ist dick in den Wandungen und wahrscheinlich aus gebranntem Thon hergestellt.

Die Verfasser haben mit Hülfe ihrer Vorrichtung 38 Grm. Eisen in 12 Minuten zum Schmelzen gebracht.

Zur Darstellung reinen Silbers resp. reinen salpetersauren Silberoxydes hat Gräger***) eine neue Methode angegeben. Dieselbe setzt voraus, dass das Silber nur von Kupfer zu trennen ist und dass sich beide Metalle in salpetersaurer Lösung befinden. Unter gelindem Erwärmen (bis auf 60—70 ° R.) trägt man so lange reinen, namentlich chlorfreien kohlensauren Kalk ein, bis alles Kupfer gefällt ist. Die Ausfällung des Kupfers lässt sich durch die bekannte Reaction mit Ferrocyankalium oder auch durch Beobachtung der Kohlensäureentwickelung verfolgen, welche stattfindet, so lange noch Kupfer niedergeschlagen wird. Nach dem Verfasser erhält man so alles Kupfer aber keine Spur von Silber in dem Niederschlag. Man filtrirt nun und erhält dadurch eine

---

*) Nach einer Mittheilung des Mechanikers Schadewell in Dresden.

) Compt. rend. **76, 116.

***) Polytechn. Notizblatt **27**, 1 u. 17.

Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Kalk, welche mit kohlensaurem Natron gefällt wird. Der entstehende Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd und kohlensaurem Kalk wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wobei sich das Silber pulverförmig ausscheidet. Den Kalk entfernt man durch Digestion mit verdünnter Salzsäure, das dann zurückbleibende Silber kann man mit Borax und etwas Salpeter zu einem Regulus zusammenschmelzen oder man löst es zur Darstellung von salpetersaurem Silberoxyd direct in Salpetersäure auf.

Eine Lösung von reinem salpetersaurem Silberoxyd erhält man nach Angabe des Verfassers auch durch Digestion der in beschriebener Weise erhaltenen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Kalk mit einer geeigneten Menge von oxalsaurem Silberoxyd resp. einer geeigneten Menge des Niederschlages, welchen man durch Fällen eines Theiles der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Kalk mit oxalsaurem Ammon erhält.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf frisch gefällte unlösliche Schwefelmetalle hat Aug. Guerout*) Versuche angestellt. Die Schwefelmetalle wurden in Wasser suspendirt und mit einem Strome oder einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure behandelt.

Verfasser gelangte zu folgenden Resultaten:

Die Schwefelmetalle des Kupfers, Silbers, Goldes, Platins und Quecksilbers werden von schwefliger Säure durchaus nicht angegriffen.

Die Schwefelmetalle des Mangans, Zinks und Eisens sind sehr löslich, die des Kobalts, Nickels, Cadmiums, Wismuths, Zinns, Arsens und Antimons sind nur wenig löslich in schwefliger Säure. In allen diesen Fällen bilden sich unterschwefligsaure Salze, entwickeln sich wechselnde Mengen von Schwefelwasserstoff und scheidet sich Schwefel aus. Arbeitet man unter Luftabschluss, so bildet sich keine Schwefelsäure.

*) Compt. rend. 75, 1276.

Schwefelblei wird vollständig aufgelöst und zwar unter Bildung von nur wenig unterschwefligsaurem, dagegen viel schwefligsaurem Salz, bedeutender Schwefelwasserstoffentwickelung und Schwefelabscheidung.

Als ein neues sehr empfindliches Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd schlägt R. Böttger*) eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak vor, in welcher jedoch keine Spur freien Ammoniaks enthalten sein darf. Setzt man davon zu einem wasserstoffhyperoxydhaltigen Wasser einige Tropfen und erhitzt zum Sieden, so entsteht augenblicklich eine starke Trübung in der Flüssigkeit in Folge einer Ausscheidung fein zertheilten grauen Silbers.

Zur Bestimmung der Magnesia als Pyrophosphat. Wie schon F. Mohr**) so empfiehlt auch Wolcott Gibbs***) zur Fällung der Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia nicht das gewöhnlich gebrauchte phosphorsaure Natron, sondern das Sal microcosmicum (phosphorsaures Natron-Ammon) anzuwenden und die Fällung in concentrirter kochender Lösung vorzunehmen, dann nach dem Erkalten Ammon zuzufügen und weiter zu operiren wie gewöhnlich.

Verfasser theilt nachstehende von C. E. Munroe nach obiger Methode ausgeführten Beleganalysen mit.

I. Reine schwefelsaure Magnesia wurde in concentrirter kochender Lösung ohne Zusatz von Chlorammonium durch Sal microcosmicum gefällt:

	Angewandt. MgO, SO_3	Gefunden. $2 MgO, PO_5$		
1.	0,6430 Grm.	0,2914 Grm.	= 9,85 %	MgO.
2.	1,1523 «	0,5210 «	= 9,79 «	«
3.	0,7064 «	0,3181 «	= 9,78 «	«
4.	0,8081 «	0,3666 «	= 9,80 «	«

Die Formel $MgO, SO_3 + 7$ aq. verlangt 9,76 %. Das Mittel aus den 4 Bestimmungen ist 0,04 % zu hoch.

*) Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. 1871/72 p. 23.

) Diese Zeitschrift **12, 36.

***) Als Separatabdruck aus Am. Journ. of Science and Arts vom Verfasser eingesandt.

II. Verfahren wie in I. nur mit Zusatz von Chlorammonium:

	Angewandt MgO, SO_3	Gefunden $2 MgO, PO_5$		
1.	0,5448 Grm.	0,2461 Grm.	= 9,76 %	MgO.
2.	0,6684 «	0,3026 «	= 9,78 «	«
3.	0,7610 «	0,3442 «	= 9,78 «	«
4.	0,6408 «	0,2906 «	= 9,79 «	«

Das Mittel dieser 4 Bestimmungen ist = 9,78 %, also 0,02 % zu hoch.

Versuche, mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammon zu fällen, lieferten ungünstige Resultate. Löste man dagegen den so erhaltenen Niederschlag in verdünnter Salzsäure auf und fällte wieder mit Ammon, so waren die Resultate befriedigend.

Zur Bestimmung des Kobalts. Bekanntlich hat Wöhler*) empfohlen, bei der Liebig'schen Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel (Behandlung der Lösung beider Metalle mit Cyankalium und Blausäure in der Hitze etc.) das Kobalt in der von dem Nickelniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, in welcher es als Kobaltidcyankalium enthalten ist, durch eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu fällen und den erhaltenen Niederschlag von Kobaltidcyanquecksilber unter Luftzutritt zu glühen, wodurch er in schwarzes Kobaltoxyd übergeht, dann im Wasserstoffstrom zu reduciren und das erhaltene Kobalt zu wägen.

Neuerdings hat sich Wolcott Gibbs**) mit dieser Methode beschäftigt und schlägt vor, die Fällung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls in der Siedhitze vorzunehmen und dann einige Minuten lang mit Quecksilberoxyd zu kochen, um jede Spur freier Salpetersäure so vollständig als möglich zu neutralisiren. Man erhält so einen körnigen, krystallinischen Quecksilberniederschlag, der sich sehr leicht auswaschen lässt.

Der Verfasser theilt folgende Kobaltbestimmungen mit, welche er

*) Ann. Chem. Pharm, 70, 256. Vergl. auch die Abhandlung von Gauhe, diese Zeitschr. 5, 73.

**) Als Separatabdruck aus Am. Journ. of Science and Arts vom Verf. eingesandt.

auf diese Weise in Lösungen reinen krystallisirten Kobaltidcyankaliums ausgeführt hat:

	Angewandt $K_3, Co_2 Cy_6$	Gefunden Co.	
1.	0,5332 Grm.	0,0947 Grm.	= 17,76 %
2.	0,6218 «	0,1101 «	= 17,71 «
3.	0,5855 «	0,1035 «	= 17,68 «

Die Formel verlangt **17,76 %**.

Zur Bestimmung kleiner Manganmengen bedient sich A. Leclerc*) der auch von Thomas M. Chatard**) vorgeschlagenen Methode, Ueberführen des Mangans in Uebermangansäure durch Kochen mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd und Bestimmung der gebildeten Uebermangansäure durch Titration.

Während Chatard nun zur volumetrischen Bestimmung der Uebermangansäure eine Normallösung von oxalsaurem Ammon verwendet, empfiehlt Leclerc eine Normallösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, weil sie die Ausführung der Titrirung in der Kälte ermögliche und eine bessere Erkennung des Endpunktes gewähre.

Auch P. Pichard***) empfiehlt dieselbe Reaction zur Bestimmung des Mangans namentlich in Eisenerzen, im Roheisen und im Stahl; statt aber die Mengen der gebildeten Uebermangansäure auf volumetrischem Wege zu ermitteln, bestimmt er sie colorimetrisch durch Vergleichung mit einer Normallösung von übermangansaurem Kali von bekanntem Gehalt.

Selbstverständlich ist diese Methode ebenfalls nur für die Bestimmung sehr kleiner Manganmengen brauchbar, da, wie bekannt, bei grösseren Quantitäten von Mangan die Ueberführung in Uebermangansäure durch Kochen mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd nicht vollständig erfolgt.

Ueber die Fluorescenz- und Absorptions-Spectra der Uransalze haben Henry Morton und H. Carrington Bolton†) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, auf welche ich hier nur hinweisen kann.

---

*) Compt. rend. **75**, 1209.

) Vergl. diese Zeitschr. **11, 308.

***) Compt. rend. **75**, 1821.

†) Chemical News **28**, 47.

Ueber die Bestimmung der Chromsäure. Wolcott Gibbs*) hat drei der bekanntesten Methoden zur Bestimmung der Chromsäure einer neuen Prüfung unterworfen und zwar:

1) Die Bestimmung durch Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, Glühen des Niederschlages und Wägen des hinterbleibenden Chromoxyds.

2) Die Bestimmung als chromsaures Bleioxyd.

3) Die Bestimmung in Form von chromsaurem Baryt.

Ich entnehme seinen Mittheilungen Folgendes:

Zu 1. Gibbs empfiehlt die Fällung der Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul in der Siedhitze auszuführen, wodurch man einen prächtig scharlachrothen sehr krystallinischen Niederschlag erhält, welcher sich leicht auswaschen lässt. Das Auswaschen geschieht mit heissem Wasser, dem, wie üblich, etwas salpetersaures Quecksilberoxydul zugesetzt ist. Versuche des Verfassers nur mit kaltem oder heissem Wasser auszuwaschen führten zu schlechten Resultaten. Das zu verwendende salpetersaure Quecksilberoxydul muss ganz frei von salpetriger Säure sein, weil andernfalls ein Theil der Chromsäure reducirt werden würde. Durch Auflösen von reinem Quecksilber in Salpetersäure in einem offenen Gefässe und 2—3maliges Umkrystallisiren des erhaltenen Salzes aus verdünnter Salpetersäure, welche man durch einen Strom von Luft oder Kohlensäure völlig von salpetriger Säure befreit hat, erhält man ein sehr gutes Präparat.

Zu 2. Der Verfasser spricht sich gegen die Bestimmung der Chromsäure als chromsaures Bleioxyd aus, weil letzteres oft durch's Filter gehe.

Zu 3. Verfasser empfiehlt mit essigsaurem Baryt in der Siedhitze zu fällen, der Flüssigkeit etwas Alkohol zuzusetzen, mit Wasser, welches $^1/_{12}$ seines Volums Alkohol enthält, zu waschen und zu glühen. Verfasser hat auch einige Versuche gemacht, bei welchen er dem Waschwasser keinen Alkohol zusetzte, dieselben lieferten aber sämmtlich etwas zu niedrige Zahlen. Ehe man anfängt zu filtriren muss man den Niederschlag von chromsaurem Baryt sich vollständig absetzen lassen, so dass die darüber stehende Flüssigkeit absolut klar erscheint. Das Filtrat trübt sich niemals, selbst dann nicht, wenn alle löslichen Salze ausgewaschen sind.

---

*) Americ. Journ. of Science and Arts, vom Verf. als Separatabdruck eingesandt.

Den Niederschlag auf ein gewogenes Filter zu bringen, hält Verfasser nicht für nöthig; die Filterasche reducirt allerdings immer einen geringen Theil der Chromsäure, der dadurch bedingte Verlust ist aber verschwindend klein.

Zur Trennung des Chroms vom Uran hat Wolcott Gibbs*) folgende Methoden vorgeschlagen:

Ist das Chrom als Chromsäure neben Uranoxyd vorhanden, so fällt man die Chromsäure mittelst einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in der Siedhitze, filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab, wäscht ihn, wie üblich, mit Wasser, dem man etwas salpetersaures Quecksilberoxydul zugesetzt hat, aus, wägt ihn zur Bestimmung des Chroms und bestimmt im Filtrate das Uran nach einer der gebräuchlichen Methoden. Das beschriebene Verfahren ist nur dann anwendbar, wenn Chlor oder Schwefelsäure nur in kleinen Mengen zugegen, andere Säuren dagegen wie z. B. Phosphorsäure, welche ein unlösliches Quecksilbersalz bilden, das sich beim Glühen nicht völlig verflüchtigt, gar nicht vorhanden sind. Bei Gegenwart von Chlor, Schwefelsäure etc. empfiehlt der Verfasser folgendermaassen zu operiren. Die Lösung wird einige Minuten lang mit einem kleinen Ueberschuss von Natronhydrat gekocht, der entstandene Niederschlag von Uranoxyd-Natron abfiltrirt und mit heissem Wasser, welches etwas Natronhydrat enthält, gewaschen, bis der letztablaufende Tropfen in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Das Uranoxydnatron wird dann in Salzsäure gelöst und in dieser Lösung das Uran bestimmt wie gewöhnlich. Im Filtrate ist alles Chrom als chromsaures Natron enthalten; man kann nach Ansäuern mit Salzsäure die Chromsäure durch Kochen mit einer Lösung von salpetrigsaurem Natron oder Kali reduciren und als Chromoxyd in gewohnter Weise wägen. Verfasser zieht ein salpetrigsaures Alkali dem Alkohol zum Reduciren der Chromsäure deshalb vor, weil es ein Fällen des Chromoxydes direct nach der Reduction zulässt.

Für den Fall, dass Chromoxyd und Uranoxyd in einer Lösung neben einander vorkommen, räth der Verfasser zu folgender Trennungsmethode. Die Lösung wird mit Natronhydrat in geringem Ueberschusse versetzt und zum Sieden erhitzt. Zu dieser heissen Flüssigkeit fügt man dann

*) Als Separatabdruck aus dem Am. Journ. of Science and Arts vom Verf. mitgetheilt.

Bromwasser, wodurch das Chromoxyd fast augenblicklich zu Chromsäure oxydirt wird, welche als chromsaures Natron in Lösung bleibt, während Uranoxyd-Natron mit einem geringen Gehalte an chromsaurem Uranoxyd ungelöst bleibt. Nachdem man den tief orangerothen Niederschlag mit heissem etwas Natronhydrat enthaltendem Wasser ausgewaschen hat, löst man ihn in heisser Salpetersäure, kocht die Lösung einige Minuten um etwaige Spuren von salpetriger Säure zu verjagen, fügt salpetersaures Quecksilberoxydul zu und lässt stehen, bis sich die geringe Menge chromsauren Quecksilberoxyduls abgesetzt hat. Dieser Niederschlag wird später mit dem Chromoxyd zusammen geglüht und gewogen, welches man auf die oben beschriebene Art aus dem das chromsaure Natron enthaltenden Filtrate gewinnt. Nach den Angaben des Verfassers ist dieses Filtrat völlig frei von Uran.

Wiederholte Versuche das Uran durch Fällung mit phosphorsaurem Natron und Wägen als Pyrophosphat zu bestimmen lieferten dem Verfasser keine günstigen Resultate.

Zur Prüfung der erstbeschriebenen Methode hat Gibbs einige Versuche angestellt. Er mischte gewogene Mengen von saurem chromsaurem Kali mit viel grösseren aber unbestimmten Mengen von salpetersaurem Uranoxyd, trennte und bestimmte die Chromsäure nach dem oben beschriebenen Verfahren; die mitgetheilten Belegzahlen sind befriedigend.

Zum Nachweis des Arsens. In dieser Zeitschrift **11**, 82 ist über ein von H. Hager angegebenes Verfahren zur Nachweisung von arseniger Säure neben Antimonoxyd berichtet. Dasselbe besteht darin, dass man in einem Reagensglase die auf arsenige Säure zu prüfende Lösung mit überschüssigem Kalihydrat, Zink und etwas Magnesiumband erhitzt, während gleichzeitig durch einen Kork ein mit Silbernitratlösung befeuchteter Pergamentpapierstreifen auf dem Cylinder angebracht ist. Bei Anwesenheit von arseniger Säure tritt eine Bildung von Arsenwasserstoffgas und in Folge dessen Schwärzung des Silbernitratpapieres ein.

Ein höchst ähnliches Verfahren empfiehlt neuerdings J. W. Gatehouse*). Er operirt folgendermassen: Zu der in einer langen Reagensröhre befindlichen Flüssigkeit wird ein erbsengrosses Stückchen Natronhydrat und ein 1 Zoll langes, $^{1}/_{8}$ Zoll breites Stück Aluminium gefügt und die Röhre mit einem mit Silbernitratlösung befeuchteten

*) Chem. News **27**, 189.

Stückchen Filtrirpapier bedeckt. Wenn das Natron in der Kälte nicht energisch genug auf das Aluminium einwirkt, erwärmt man gelinde. Wird das Silbernitratpapier nach einiger Zeit gebräunt oder geschwärzt, so ist Arsen zugegen; ist nur Antimon vorhanden, so tritt keine Bräunung oder Schwärzung des Papieres ein. Bei Anwesenheit irgend beträchtlicher Mengen von Arsen färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun bis schwarz von ausgeschiedenem Arsen.

Ich mache darauf aufmerksam, dass während bei dem Hager'schen Verfahren nur arsenige Säure eine Entwickelung von Arsenwasserstoffgas liefert, bei dem Gatehouse'schen nicht blos arsenige sondern auch Arsensäure eine Entwickelung von Arsenwasserstoff veranlasst, letztere allerdings eine schwächere, die sich erst nach einiger Zeit durch Bräunung des Silbernitratpapieres bemerklich macht. Unterwirft man Lösungen von gleichem Gehalt an arseniger Säure den beiden Proben, so liefert die Gatehouse'sche rascher eine Reaction als die Hager'sche. Eine Bräunung resp. Schwarzfärbung der Flüssigkeit tritt bei Anwendung beider Methoden auch bei Anwesenheit von Antimon ein. (H. F.)

Eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Antimon und Arsen hat A. Houzeau*) vorgeschlagen. Dieselbe gründet sich auf die bekannte Thatsache, dass Arsen- und Antimon-Wasserstoffgas von schwach angesäuerter Silbernitratlösung unter Abscheidung von Silber rasch und vollständig absorbirt werden und zwar nach folgenden Gleichungen:

$$6\,(AgO, NO_5) + As\,H_3 = 6\,NO_5 + 3\,HO + 6\,Ag + As\,O_3$$

und

$$3\,(AgO, NO_5) + Sb\,H_3 = 3\,NO_5 + 3\,HO + 3\,Ag + Sb.$$

Man kann nun einerseits sowohl das Arsen als auch das Antimon auf indirectem Wege aus der Menge des reducirten Silbers bestimmen (und zwar mit Hülfe der obigen Gleichungen) andererseits kann man das Arsen auch direct bestimmen, indem man die Menge der gebildeten arsenigen Säure durch Titration mit Chamäleonlösung ermittelt.

I. Indirecte Methode. Die arsen- oder antimonhaltige Substanz (welche durch Wasserstoffgas reducirbar sein muss) wird in einen Marsh'schen Apparat gebracht, in welchem aus Zink und Salzsäure

---

*) Compt. rend. 75, 1823.

(die natürlich beide arsen- und antimonfrei sein müssen) Wasserstoffgas entwickelt wird. Das entweichende Gas durchstreicht erst ein Gefäss mit Kreide und dann eine titrirte Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und dann mit 2 oder 3 Tropfen Salpeter- oder besser Essigsäure angesäuert ist, um eine Fällung arsenigsauren Silberoxydes zu verhüten. Die Menge des in der Lösung verbleibenden Silbers wird in der Röhre selbst mittelst einer titrirten Kochsalzlösung bestimmt.

II. Directe Methode zur Bestimmung des Arsens. Aus der Silberlösung wird nach Beendigung des Versuches alles Silber durch einen kleinen Ueberschuss von Kochsalzlösung entfernt, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und die Menge der arsenigen Säure durch Titriren mit einer Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt ermittelt.

Eine Verbindung der beiden Methoden ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung von Arsen und Antimon neben einander. Durch die Titrirung mit Kochsalzlösung erfährt man die Gesammtsumme des durch Arsen und Antimon gefällten Silbers; das Arsen wird nun durch Titrirung mit Chamäleonlösung bestimmt, die entsprechende Silbermenge berechnet und von dem Gesammtsilber abgezogen; aus der restirenden Silbermenge lässt sich dann leicht das Antimon berechnen.

Die soeben beschriebenen Methoden Houzeau's sind zur Bestimmung von Arsen und Antimon in Arsen- und Antimonwasserstoffgas oder in einem Gemenge dieser beiden Gase allerdings ganz geeignet, nicht aber zur quantitativen Bestimmung der genannten Körper in anderen Substanzen, da sich ja bekanntlich nicht alles in den Marsh'schen Apparat gebrachte Arsen oder Antimon als Arsen- resp. Antimonwasserstoffgas verflüchtigt, sondern ein Theil in dem Entwickelungsgefässe zurückbleibt.

(H. F.)

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Notiz zur Auffindung von Schwefelverbindungen mit dem Löthrohr. B. Tollens*) macht darauf aufmerksam, dass man bei der Prü-

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 6. p. 593.

fung auf Schwefel durch Erhitzen mit Soda auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme keine Gasflamme, sondern nur eine Oel- oder Kerzenflamme anwenden darf, wenn Irrthümer vermieden werden sollen. Steinkohlengas enthält nämlich zuweilen so viel Schwefel, dass schon nach kurzem Blasen auf reine Soda, letztere Silber stark schwärzt, während bei Anwendung einer Kerzenflamme dies nie gelingt.

Bekanntlich wird ja eine an einen Platindraht geschmolzene Sodaperle als Mittel benutzt um den Schwefel des Gases zum Zwecke der Nachweisung zu fixiren.

Reactionen des Apomorphins. Unter den Reactionen des Apomorphins heben Quehl*) und H. Köhler folgende hervor:

1. Rhodankalium bewirkt einen weissen, käsigen voluminösen Niederschlag, der in der Hitze löslich ist.

2) Ferrocyankalium macht die Lösung rothgelb, opalisirend; beim Kochen scheidet sich ein feinflockiger Niederschlag aus, der sich zusammenballt und lauchgrün gefärbt ist.

3) Ferridcyankalium bewirkt einen weissen, käsigen Niederschlag, der beim Kochen unlöslich ist, sich zusammenballt und dabei eine violettschwarze Farbe annimmt.

4) Tannin erzeugt einen gelbgrünlichen, in der Kochhitze unlöslichen, sich später in grösseren Flocken langsam abscheidenden Niederschlag.

5) Goldchlorid gibt einen schön purpurrothen, dicken Niederschlag; bei grosser Verdünnung ist derselbe ziemlich leicht löslich und nimmt beim Kochen eine dunklere, mehr braunrothe Nuance an.

6) Pikrinsalpetersäure gibt selbst in der grössten Verdünnung einen citronengelben, voluminösen in der Siedhitze löslichen Niederschlag.

7) Kupfersulfat erzeugt eine weissbläuliche, beim Kochen saftgrün werdende Trübung.

8) Eine Lösung von Jod in Jodkalium erzeugt einen blutrothen, beim Kochen verschwindenden Niederschlag.

9) Zinnchlorür gibt einen weissen, beim Kochen löslichen Niederschlag.

---

*) Max Quehl, Studien über Apomorphin. Halle. Dissertation.

10) Bleiessig gibt nach längerem Kochen eine grünliche Trübung.

11) Arsenige Säure erzeugt eine grünliche Trübung.

12) Essigsaurer Baryt bewirkt eine leichte weissliche Trübung und nach längerem Stehen einen grünlichen Niederschlag.

Zur Nachweisung des Curarins. In Berührung mit oxydirenden Substanzen verhält sich das Curarin bei Gegenwart von Schwefelsäure bekanntlich dem Strychnin ähnlich; die prachtvolle violette Färbung des letzteren verschwindet aber weit rascher. Flückiger*) macht über diese Reaction des Curarins folgende Mittheilungen: Versetzt man den filtrirten, am besten mit verdünntem Glycerin dargestellten und möglichst concentrirten Auszug des Curare mit einer gesättigten Lösung von saurem chromsauren Kali (das gelbe Salz ist nicht brauchbar), so fällt amorphes Curarin-Chromat nieder, welches auch durch Wiederauflösen nicht krystallisirt erhalten werden kann. Schon hierdurch unterscheidet es sich von dem entsprechenden Strychninsalz. Das lufttrockene Curarin-Chromat löst sich ferner in conc. Schwefelsäure mit rein und sehr intensiv blauer Farbe, während die Strychninreaction violett ausfällt.

Das Curarin-Chromat ist in Wasser viel leichter löslich als die entsprechende Strychninverbindung und kann daher nur aus concentrirten Lösungen abgeschieden werden. Durch Zusatz von Glycerin oder von Alkohol lässt sich die Abscheidung befördern aber keine vollständige erzielen. Allein auch schon die Lösung des Curarin-Chromats mischt sich mit Schwefelsäure zu einer blau-violetten Flüssigkeit, verträgt jedoch Concentration in der Wärme nicht. Verfasser theilt weiter mit, dass Curarin aus seinen Lösungen z. B. aus dem glycerinhaltigen Curareauszuge durch Jodkalium-Jodquecksilber, sowie auch durch Kaliumplatincyanür gefällt wird, aber die Niederschläge bleiben amorph und schiessen auch aus ihrer Lösung in Weingeist nicht krystallinisch an, was bei den entsprechenden Strychninverbindungen so schön der Fall ist.

Die Trennung des Curarins kann bekanntlich dem Strychnin gegenüber leicht erzielt werden, wenn man sich darauf stützt, dass ersteres in Wasser leicht löslich ist, vom Benzol aber nicht aufgenommen wird.

Ueber die Fällung organischer Basen durch Phosphorwolframsäure. C. Scheibler**) empfiehlt die von ihm zur Abscheidung des

*) Neues Repert. der Pharm. Bd. 22, p. 65.

**) Tageblatt der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Leipzig, 1872, p. 115.

Betains aus der Rübenmelasse benutzte Phosphorwolframsäure auch zur Auffindung und Darstellung anderer organischer Basen. Diese werden sämmtlich durch Phosphorwolframsäure und zwar meist quantitativ gefällt; aus Flüssigkeiten, welche z. B. nur $^1/_{200000}$ Strychnin oder $^1/_{100000}$ Chinin enthalten, werden diese Basen noch deutlich niedergeschlagen. Die Niederschläge sind flockig, voluminös, werden aber meist nach längerem Verweilen unter der Flüssigkeit etwas dichter und können leicht mit schwach saurem Wasser ausgewaschen werden, ohne durch das Filter zu gehen. Zur Reindarstellung organischer Basen aus pflanzlichen oder thierischen Extracten eignen sich die Phosphorwolframsäuren nicht, sondern nur zu einer ersten Abscheidung derselben, da mit den Niederschlägen auch Farbstoffe, leim- und peptonartige Körper, etwas Kalisalze etc. gefällt werden; sie bilden aber ein werthvolles Reagens zur Entfernung einer Gruppe von Körpern aus complicirt zusammengesetzten Extracten, deren Beseitigung für die weitere Erforschung der Natur dieser Extracte oft erwünscht sein kann. Fällt man übrigens in Fractionen, so enthalten die ersten Niederschläge den Farbstoff und andere Unreinigkeiten, so dass die folgenden Fällungen dann meist sogleich reine Basen liefern. Diese gewinnt man aus den Niederschlägen durch Zersetzung derselben mit Aetzkalk oder Aetzbaryt, welche, sich mit der Phosphorwolframsäure zu einem völlig unlöslichen Körper verbindend, die Basen frei machen. Da die Fällungen mit Phosphorwolframsäure nur in sauren Lösungen entstehen, so säuert man die zu zerlegenden Extracte zweckmässig mit Schwefelsäure an, um diese Säure sowie den Ueberschuss der benutzten Phosphorwolframsäure demnächst aus dem Filtrate durch Baryt genau entfernen zu können. Das alsdann resultirende Filtrat repräsentirt den ursprünglichen Extract, aus welchem alle basischen Körper, Farbstoffe etc. entfernt worden sind, ohne dass ein anderer Körper hineinanalysirt worden wäre.

Es ist nicht zu zweifeln, dass die Phosphorwolframsäure für gerichtlich-chemische Untersuchungen von grossem Werthe ist, vielleicht auch als Gegengift in Vergiftungsfällen mit organischen Basen erfolgreich benutzt werden kann, doch sind hierüber Versuche nicht angestellt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Albuminate. J. Seegen und J. Nowak *) haben eine Reihe von Stickstoffbestimmungen in

*) Archiv f. Physiologie Bd. VII. p. 284.

Fleisch, Serumalbumin, Caseïn, Blutfibrin, Syntonin, Kleber aus Waizenmehl und Legumin aus Linsenmehl einmal nach Dumas' Methode, das andere Mal nach dem Verfahren von Will-Varrentrapp vergleichend ausgeführt und sind dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

„1. Die Analyse der sämmtlichen Albuminate gibt, je nachdem sie nach der einen oder nach der andern Methode ausgeführt wird, einen verschiedenen Stickstoffgehalt, und zwar erhält man stets weniger Stickstoff, wenn derselbe durch Verbrennung mit Natronkalk in Form von Ammoniak gewonnen wird, als man erhält, wenn der Stickstoff in Gasform durch Kupferoxydverbrennung entwickelt wird. Die Differenz in dem Ergebnisse der beiden Bestimmungsmethoden ist nicht für alle von uns untersuchten Eiweisskörper dieselbe, sie ist am grössten beim Albumin, sie beträgt 3,4—3,5 pCt., also mehr als 20 pCt. des Gesammtstickstoffgehaltes, sie ist am geringsten beim Fibrin, nämlich nur 0,7—1,1 pCt. Bei den meisten Eiweisskörpern beträgt sie ungefähr 1,5 pCt., ungefähr 10 pCt. des gesammten Stickstoffgehaltes. Bei den von uns untersuchten Fleischproben lieferte die Natronkalkverbrennung nur 1,7—2,6 pCt. weniger Stickstoff als die Kupferoxydbestimmung, was ungefähr 12—18 pCt. des Stickstoffgehaltes des trockenen Fleisches gleich kommt.

Die früher gewonnene Erfahrung, dass man nicht im Stande sei, den Gesammtstickstoff des Fleisches in Form von Ammoniak zu entwickeln, ist also keine vereinzelte Thatsache. Das Fleisch verhält sich darin, wie es seiner Zusammensetzung entspricht, den Eiweisskörpern analog. Es steht in Bezug auf die Grösse des Ausfalles im Stickstoffgehalte bei Natronkalkverbrennung dem Albumin am nächsten, ohne dasselbe ganz zu erreichen. Immer ist der Ausfall bedeutender, als er für Fibrin oder Muskelsyntonin ist.

Wir haben es unterlassen, uns eine Theorie über die Ursache der Differenz in dem Ergebnisse der beiden Untersuchungsmethoden zu bilden. Es liegt nahe, daraus Schlüsse auf die Constitution der Eiweisskörper ziehen zu wollen, da es doch sehr denkbar ist, dass die verschiedene Lagerung der Stickstoffatome es bedinge, dass bei den einzelnen Eiweisskörpern eine grössere oder geringere Menge des Stickstoffgehaltes in Form von Ammoniak zur Ausscheidung gelange, während eine gewisse Stickstoffmenge bei allen Albuminaten durch die einfache Natronkalkverbrennung nicht in Ammoniak übergeführt werden kann. O. Nasse *) hat dieser Seite der Frage eine eingehende

*) O. Nasse, Studien über die Eiweisskörper. Pflüger's Archiv, Band VI.

Untersuchung gewidmet und es versucht, aus der Einwirkung von Barythydrat auf die Eiweisskörper, speciell aus dem Verhältniss zwischen der bei dieser Einwirkung sich rasch entwickelnden Stickstoffmenge und der später nur in langen Zeiträumen sich entwickelnden Stickstoffmenge, Anschauungen über das Lagerungsverhältniss der Stickstoffatomcomplexe zu abstrahiren. Wir wollen es unterlassen zu erörtern, ob die gewonnenen Thatsachen schon eine solide Unterlage für weitgehende Schlüsse bieten. In jedem Fall ist die dadurch gewonnene Anregung zu weitern Untersuchungen von Bedeutung und hoffentlich auch fruchtbringend. Bedauern müssen wir, dass O. Nasse die Verbrennung mit Natronkalk für genügend erachtet hat, um die wirklichen Stickstoffwerthe der Eiweisskörper zu ermitteln. Die niedern Stickstoffwerthe, die er für die meisten Eiweisskörper gefunden hat und die so beträchtlich von den durch andere Analytiker auf anderem Wege gefundenen abweichen, hätte ihm sagen müssen, dass Märcker's Ansicht, die Will-Varrentrapp'sche Methode gebe bei Eiweisskörpern dieselben Resultate wie die Kupferoxydbestimmung, nicht richtig sein könne. Für uns sind die von Nasse durch Natronkalkverbrennung erhaltenen Stickstoffzahlen von Werth, da sie für jene Eiweisskörper, die auch wir untersucht haben, mit den von uns Gefundenen nahezu übereinstimmen und immer kleiner sind, als die von uns durch Kupferoxydbestimmung erhaltenen Werthe. Wenn berücksichtigt wird, dass Nasse die von ihm untersuchten Eiweisskörper mit grosser Sorgfalt und möglichst rein darstellte, sind die kleinen von ihm gefundenen Stickstoffzahlen eine eclatante Bestätigung unserer Erfahrung, dass ein beträchtlicher Theil des Stickstoffgehaltes der Eiweisskörper durch einfache Natronkalkverbrennung nicht zur Entwicklung gelangt.

2. Die Natronkalkverbrennung liefert stets eine grössere Stickstoffmenge, wenn der zu analysirenden Substanz reichlich Zucker zugesetzt wird. Schon Fresenius *) macht auf den Vortheil der Zuckerbeimengung für das Gelingen der Analyse aufmerksam. Ritthausen und Kreusler haben ziffermässig nachgewiesen, dass durch Zuckerbeimengung das Resultat der Analyse geändert wird. Unsere Versuche lehrten uns, dass eine mässige Zuckerbeimengung auf das Ergebniss der Analyse keinen wesentlichen Einfluss einnimmt. Man muss mindestens vom Zucker die 10fache Menge des Substanzgewichtes nehmen, um eine dem wahren Stickstoffgehalte annähernde Stickstoffmenge in Form von Ammoniak zu erhalten. Nach unsern Erfahrungen wird aber selbst bei einer noch

*) Fresenius, Anleitung zur quantitativen chem. Analyse.

grössern (der 12—16fachen) Zuckerbeimengung der volle durch Kupferoxydverbrennung erhaltene Stickstoffwerth nicht gewonnen. Die Natronkalkverbrennung mit Zucker kann also auch nicht dazu dienen, den wirklichen Stickstoffgehalt der Albuminate zu ermitteln.

Die Zuckerbeimengung in grosser Menge hat aber noch das Unangenehme, dass dadurch die Verbrennung eine sehr mühselige wird; es dauert 4—5 Stunden und bedarf der höchsten Temperatur, um etwa 3 Grm. Zucker vollständig zu verbrennen.

3. Wenn es sich um die wahre Ermittelung des Stickstoffgehaltes der Albuminate handelt, muss man den Stickstoff als Gas gewinnen. Alle auf anderem Wege ermittelten Weithe dürfen nicht als der wirkliche Stickstoffgehalt der Eiweisskörper angesehen und als solcher in Rechnung gebracht werden.“

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber Chloralbestimmung. Zur Bestimmung der schädlichen Beimischungen des käuflichen Chlorals machen Victor Meyer und H. Haffter *) von der Zersetzung der Chlorals in Chloroform und Ameisensäure Gebrauch.

Da sich Chloralhydrat mit wässerigen Alkalien glatt zu Chloroform und ameisensaurem Salz umsetzt, gemäss der Gleichung:

$$€_2 Cl_3 H_3 \Theta_2 + Na \Theta H = €H Cl_3 + H€ \Theta_2 Na + H_2 \Theta$$

so neutralisirt offenbar 1 Mol. Chloralhydrat genau 1 Mol. Natron, oder 165,5 Grm. Chloralhydrat neutralisiren 1000 CC. Normalnatronlauge. Trägt man demnach eine gewogene Menge des zu untersuchenden Präparats in ein abgemessenes Volumen überschüssiger Normalnatronlauge und bestimmt das überschüssige Natron durch Zurücktitriren mit Normalsalzsäure, so ergibt sich das verbrauchte Natron und aus ihm die vorhandene Menge Chloralhydrat ohne weiteres nach der Gleichung:

$$x = \frac{(a-b)\ 165{,}5}{1000}\ \text{Grm.}$$

wenn a die angewandte Anzahl CC. Normalnatron, b die zum Zurücktitriren erforderlichen CC. Normalsalzsäure bedeuten.

Die Verf. haben festgestellt, dass die Zersetzung des Chloralhydrats augenblicklich mit quantitativer Schärfe verläuft. Bei Anwendung von

*) Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft Bd. 6 S. 600.

$^1/_{10}$ Normalnatron erfolgt sie erst beim Erhitzen und auch so kaum vollständig; dies Reagens ist daher nicht geeignet.

Zu den Versuchen diente schön krystallisirtes Chloralhydrat von Merck. Zur Entfernung einer Spur Feuchtigkeit wurde es eine Stunde im Exsiccator getrocknet. Will man Resultate erzielen, deren Fehler kleiner als $^1/_2$% ist, so nimmt man für die Bestimmung wenigstens 4 Grm., da, falls man die Ablesung bis auf $^1/_{10}$ CC. genau auszuführen im Stande ist, alsdann die Fehlergrenze die genannte ist.

Belege:

6,6456 Grm. Chloralhydrat wurden in Wasser gelöst, dazu 50 CC. Normalnatronlauge und etwas Lackmustinktur gegeben. Es waren zur Neutralisation erforderlich 9,8 CC. Normalsalzsäure, demnach verbraucht 40,2 Normalnatronlauge oder gefunden 6,6531 Grm. Chloralhydrat.

Wenn das Chloralhydrat als Verunreinigung freie Salzsäure enthält, so ist darum die Methode nicht minder brauchbar, nur muss man alsdann die freie Salzsäure durch Schütteln der wässerigen Lösung mit reinem kohlensaurem Kalk entfernen. Es genügt die freie CO_2 durch Schütteln mit dem Luftvolumen im Maasscylinder zu entfernen.

11,3100 Grm. reines Chloralhydrat wurden in Wasser gelöst und absichtlich mit freier Salzsäure versetzt.

Darauf wurde im Maasscylinder mit kohlensaurem Kalk geschüttelt, bis die Flüssigkeit neutral reagirte, das überschüssige Carbonat absitzen gelassen und genau die Hälfte der Flüssigkeit für die Titrirung verwandt.

Die Bestimmung ergab 99,81% anstatt 100.

Ueber die Trennung und quantitative Bestimmung der verschiedenen Cinchona-Alkaloide. Nach den Untersuchungen von de Vrij *) sollen Chinin, Cinchonidin, Cinchonin, Chinidin und ein in Aether lösliches, amorphes Alkaloid, von denen die beiden erstgenannten linksdrehend, die drei anderen rechtsdrehend sind, gemeinschaftlich in der Rinde der in Darjeeling gezogenen Cinchona succirubra vorkommen.

de Vrij stützt seine neue Untersuchungsmethode auf folgende Thatsachen:

1) Die grosse Löslichkeit des Chinins und des amorphen Alkaloids in Aether, und die relative Unlöslichkeit des Chinidins, Cinchonidins und Cinchonins darin.

*) Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. Bd. 22 p. 247.

2) Die grosse Löslichkeit des Jodsulfats des amorphen Alkaloids in Alkohol und die sehr geringe Löslichkeit des Jodsulfats des Chinins (Herapathits) darin.

3) Die grosse Verschiedenheit in der Löslichkeit zwischen dem weinsauren Cinchonidin und dem weinsauren Cinchonin und Chinidin; das erste Salz löst sich nämlich in 1265 Th. Wasser bei 10⁰ C., das zweite in 35,6 Th. Wasser bei 16⁰ C. und das dritte in 38,6 Th. Wasser bei 15⁰ C.

4) Die grosse Verschiedenheit in der Löslichkeit zwischen dem jodwasserstoffsauren Chinidin und jodwasserstoffsauren Cinchonidin und Cinchonin in Wasser und Weingeist.

1 Th. jodwasserstoffsaures Chinidin verlangt 1250 Th. Wasser bei 15⁰ und 110 Th. Alkohol.

1 Th. jodwasserstoffsaures Cinchonidin verlangt 110 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol.

1 Th. jodwasserstoffsaures Cinchonin verlangt 128 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol.

Die Trennung geschieht nun auf folgende Art:

Wenigstens 5 Grm. der gepulverten, gemischten Alkaloide werden mit 50 Grm. Aether versetzt, fleissig damit geschüttelt und dann bis zum nächsten Tage der Ruhe überlassen. Die Flüssigkeit enthält dann alles Chinin und alles amorphe Alkaloid nebst Spuren von Chinidin und Cinchonidin; der Absatz enthält das Cinchonidin, Cinchonin und Chinidin. Man filtrirt, wäscht mit Aether nach und verdunstet zur Trockne.

A. In Aether löslicher Theil.

Den Rückstand löst man in 10 Th. starken Weingeistes, welcher mit $^1/_{20}$ Schwefelsäure angesäuert ist.

Zu dieser Lösung setzt man eine weingeistige Jodlösung vorsichtig so lange als sich noch ein Niederschlag bildet. Die Ausführung erfordert einige Uebung. Enthält das Alkaloiden-Gemisch viel Chinin, so entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag von Chinin-Herapathit, wonach der Zusatz der Jodlösung regulirt wird. Ist nur wenig Chinin vorhanden, so kann das Erscheinen des Niederschlags auf sich warten lassen. In diesem Falle setzt man nur wenig Jod zu und lässt die Mischung 24 Stunden stehen.

Ist Chinin überhaupt zugegen, so hat es sich nun in der Form von Herapathit abgeschieden. Man sammelt den Niederschlag auf einem Fil-

ter, wäscht mit starkem Alkohol und trocknet auf dem Wasserbade. 1 G.-Th. entspricht 0,565 Th. Chinin.

Die Hauptbedingung des Gelingens ist, genug und nicht zu viel Jod zuzusetzen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer weingeistigen Lösung von schwefliger Säure versetzt, wodurch das Jodsulfat des amorphen Alkaloids in Jodhydrat übergeht und die rothbraune Farbe verschwindet. Man neutralisirt darauf mit Natronlauge, verjagt den Weingeist auf dem Wasserbade und fällt mit Natronlauge im schwachen Ueberschuss. Der Niederschlag besteht aus dem amorphen Alkaloide nebst Spuren von Chinidin oder Cinchonidin, falls diese beiden zugegen sind.

B. In Aether unlöslicher Theil.

Den unlöslichen Rückstand übergiesst man mit 40 Th. heissem Wasser und setzt solange verdünnte Schwefelsäure hinzu bis die Flüssigkeit nur noch eine schwach alkalische Reaction zeigt. Darauf versetzt man mit einer genügenden Menge einer Lösung von Seignettesalz, rührt gut um und lässt 24 Stunden stehen. Ist Cinchonidin in wägbarer Menge vorhanden, so scheidet sich sein Tartrat krystallinisch aus, während die Tartrate der anderen Alkaloide gelöst bleiben. Bei Spuren von Cinchonidin bemerkt man wenigstens an jeder geriebenen Stelle des Glases feine Streifen des ausgeschiedenen Salzes.

Man sammelt die Fällung auf einem Filter, wäscht mit ein wenig Wasser aus und trocknet bei 100° C.; 1 Th. enthält 0,804 Grm. Cinchonidin.

Das Filtrat wird mit einer Lösung von Jodkalium versetzt und umgerührt. Bei Gegenwart einer wägbaren Menge Chinidin entsteht ein sandigkrystallinisches *) Pulver von jodwasserstoffsaurem Chinidin, welches man auf einem Filter sammelt, mit wenig Wasser wäscht und bei 100° trocknet. 1 Theil enthält 0,718 Chinidin.

Die vom jodwasserstoffsauren Chinidin getrennte Flüssigkeit liefert durch Fällen mit Aetznatron das Cinchonin. Es wird gesammelt, gewaschen und getrocknet.

Wenn auch die Methode nach de Vrij's eignem Ausspruch noch nicht ganz fehlerfrei ist, so ermöglicht sie doch eine genaue Bestimmung des

*) Bei Anwesenheit einer sehr geringen Menge Chinidin im Verhältniss zu der des Cinchonins erscheint der Niederschlag nicht sandig, sondern oft harzartig. Dies kommt vom anhängenden Cinchoninhydrojodat und kann durch Waschen des Niederschlags mit ein wenig Weingeist leicht beseitigt werden.

wirklichen Chinins und schliesst die Möglichkeit eines der fünf Alkaloide zu übersehen aus.

Zur quantitativen Bestimmung von Emetin, Aconitin und Nicotin. O. Zinoffsky *) bedient sich zur quantitativen Bestimmung der genannten Alkaloide der Methode von F. Mayer **). 15 Grm. des Ipecacuanhapulvers versetzt man mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und so viel Alkohol von 85 %, dass das Volum des Gemenges 150 CC. beträgt. Nach 24stündigem Digeriren misst man 100 CC. des Filtrats ab, verjagt den Alkohol und setzt so lange das Mayer'sche Reagens zu bis in einer filtrirten Probe keine Trübung durch die Kaliumquecksilberjodidlösung mehr entsteht.

Ist der Titrirversuch seinem Ende nahe, so muss man 20—30 Secunden auf das Eintreten der Reaction warten. Ebenso operirt man beim Aconitin. Das Nicotin lässt sich, da kein anderes Alkaloid im Tabak sich vorfindet und da Gummi, Schleim, Ammonsalze, Gerbsäure, Aepfelsäure etc. durch das Reagens nicht gefällt werden, in ähnlicher Weise bestimmen. Man nimmt 15 Grm. Tabak, versetzt mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und soviel Alkohol von 85 %, dass das Volum 150 CC. beträgt. Nach 24 Stunden verwendet man 50 CC. Filtrat, nachdem der Alkohol verjagt ist, zu Analyse.

Modification der Fehling'schen Traubenzuckerbestimmung. C. Kraus ***) schlägt vor ein abgemessenes Volum der Zuckerlösung etc. mit überschüssiger Fehling'scher Lösung zu versetzen, das ausgeschiedene Kupferoxydul abzufiltriren, auszuwaschen, in Salpetersäure zu lösen, die Lösung mit Ammon bis zur bleibenden Bläuung zu versetzen und die so erhaltene Flüssigkeit in bekannter Weise mit Cyankalium zu titriren.

---

*) Chem. Centralbl. 1873. p. 153.

**) Diese Zeitschr. 2, 225.

***) Neues Repert. f. Pharm. 22, 89.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Milchprüfung. Thomas Garside*) macht auf die bedeutenden Schwankungen der Resultate aufmerksam, welche kleine Aenderungen der Temperatur bei Prüfung der Milch auf ihren Rahmgehalt mittelst des Lactometers herbeiführen.

Der Verfasser theilt nachstehende Beobachtungen mit:

Die zu je zwei zusammengehörigen Versuchen verwandte Milch stammte aus demselben Gefäss; während des Stehenlassens wurden die Milchproben immer auf der angegebenen Temperatur erhalten.

Versuchs-nummer.	Zeit des Stehen-lassens in Stunden:	Tempe-ratur Fahrh.	Rahm in Procen-ten.
1)	4	43°	14
		55°	8 1/2
2)	4	45°	12
		60°	8
3)	2	45°	14
		60°	12

Zur Bestimmung des Extractgehaltes im Biere und der Bierwürze. Die abweichenden Resultate, welche man erhält, wenn man den Extractgehalt eines Bieres oder einer Würze einerseits auf directem Wege (durch Eindampfen und Austrocknen des Rückstandes bei höherer Temperatur im getrockneten Luftstrome) und andererseits auf indirectem Wege (mittelst des Saccharometers resp. durch Bestimmung des spec. Gew. und Aufsuchen des entsprechenden Procentgehaltes in der Balling'schen Saccharometertabelle) ermittelt, haben Oscar Knab**) veranlasst, neuer-

*) Pharmaceutic. Journ. and Transactions [3] 31, 582.

**) Der Bierbrauer und Dinglers polytechn. Journ. 206, 485.

dings Versuche darüber anzustellen, auf welche Weise man eine wirklich richtige Bestimmung des Extractgehaltes auszuführen im Stande ist.

Verfasser verwirft die indirecte Methode in allen ihren Modificationen gänzlich, da sie sich immer auf die Balling'sche Saccharometertabelle stützt. Diese ist jedoch keine Extract- sondern eine Zuckertabelle; da aber Zucker kein Malzextract ist und Malzextract ein ganz anderes Dichtigkeitsverhältniss in seinen Lösungen hat als Zucker, so sind die in dieser Richtung weiter geführten Arbeiten falsch. Der Fehler wird um so grösser, je mehr die resultirende Zahl sich 100 nähert.

Die directe Methode leidet in der bisher von den meisten Technikern befolgten Ausführung (Trocknen bei 110° C. im Luftstrome) ebenfalls an Ungenauigkeit; sie liefert zu niedrige Resultate, weil sich, wie Griessmayer*) gefunden hat, bei dieser Temperatur ausser Wasser auch Glycerin und Bernsteinsäure verflüchtigen.

Verfasser empfiehlt deshalb das Austrocknen nicht bei 110° sondern bei 100° C. vorzunehmen, bei welcher Temperatur, nach seinen Versuchen, noch keine nachweisbare Verflüchtigung von Glycerin und Bernsteinsäure stattfindet.

Die Entdeckung des Fuchsins in Fruchtsäften lässt sich nach C. Puscher**) leicht durch Eintauchen eines Fadens von Wolle oder Seide bewerkstelligen. Die Färbung durch natürlichen Fruchtsaft wäscht sich, wie der Verf. angibt, völlig wieder aus, mit Fuchsin versetzter Saft dagegen färbt Wolle und Seide bleibend rosa.

Ueber die Verfälschungen des Bienenwachses und deren Erkennung hat Eduard Donath***) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht. Zunächst bespricht er die gebräuchlichsten Verfälschungsmittel und die bekannten Methoden zu deren Erkennung †) und schlägt dann einen auf letztere basirten Gang zur Untersuchung von Wachs vor, den ich hier mittheilen will:

Man kocht ein nussgrosses Stück des zu prüfenden Wachses mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron fünf Minuten lang:

---

*) Diese Zeitschrift **11**, 449.

) Abhandlung. der naturhist. Gesellschaft zu Nürnberg und Dingl. polyt. Journ. **208, 399.

***) Dingl. polyt. Journ. **205**, 131.

†) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **1**, 116; **3**, 510; **4**, 490; **5**, 252, 279; **9**, 133, 418.

A. Es entsteht eine Emulsion, welche auch nach dem Erkalten bleibt: Das Wachs ist mit Fichtenharz, Talg, Stearinsäure oder japanesischem Wachs verfälscht.

Man kocht eine neue Portion mit mässig concentrirter Kalilauge einige Minuten lang und setzt dann Kochsalz zu.

a) Die ausgeschiedene Seife bildet ein äusserst feinkörniges Magma: Verfälschung mit japanesischem Wachs. Zur völligen Sicherheit kann man noch das spec. Gew. des fraglichen Wachses bestimmen, ist dasselbe grösser als 0,970, so ist japanesisches Wachs beigemengt.

b) Es erfolgt eine ganz grobflockige Ausscheidung der gebildeten Seife: Verfälschung mit Fichtenharz, Talg oder Stearinsäure.

Man prüft zunächst auf Fichtenharz in folgender Weise: Ein nussgrosses Stück des fraglichen Wachses wird in einem Probirröhrchen mit concentrirter Salpetersäure $^1/_4$ Stunde lang gekocht; dann spritzt man etwas kaltes Wasser auf das auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Wachs, wodurch dasselbe erstarrt, so dass man die Flüssigkeit abgiessen kann. Ist Harz zugegen, so schlägt sich in dieser schon beim Erkalten, sofort aber auf Zusatz von Wasser, ein gelblicher flockiger Körper nieder, der sich in Aetzammoniak mit rothbrauner Farbe löst.

Hat man kein Fichtenharz gefunden, so prüft man auf Stearinsäure nach v. Fehlings Methode. Etwas von dem Wachse wird mit dem zwanzigfachen Gewicht Alkohol 45 Minuten lang gekocht, die Masse mehrere Stunden bis sum völligen Erkalten stehen gelassen, dann filtrirt und das Filtrat mit Wasser versetzt.

Entsteht eine Fällung oder wenigst eine milchige Trübung, so ist Stearinsäure zugegen.*)

War das Resultat negativ, so prüft man auf Talg nach Gottliebs Verfahren, Aufsuchen der Oelsäure mittelst der Löslichkeit des ölsauren Bleioxydes in Aether.

---

*) Behandelt man Wachs, welches mit circa 10% Talg versetzt ist, auf dieselbe Art, so gibt das alkoholische Filtrat auf Zusatz von Wasser ebenfalls eine starke weisse Trübung. Obgleich nun die Fällung von einer gleich grossen Menge zugesetzter Stearinsäure bei weitem reichlicher und letztere bei einiger Uebung sofort zu erkennen ist, so kann man sich doch zur schliesslichen Unterscheidung gut einer alkoholischen Lösung von Bleizucker bedienen, welche in einem anderen Theile des Filtrates bei Anwesenheit von Stearinsäure einen Niederschlag hervorbringt, während bei Anwesenheit von Talg (wie bei reinem Wachs) nur die Ausscheidung einiger gelblichen Flöckchen erfolgt.

B. Das Wachs schwimmt beim Erkalten vollständig auf der Flüssigkeit, letztere hat sich nur etwas gelblich gefärbt: Das Wachs ist rein oder kann mit Paraffin verfälscht sein:

Man bestimmt das specifische Gewicht des Wachses; ist dasselbe geringer als 0,960, so ist, da alle anderen Verfälschungssubstanzen schon ausgeschlossen sind, mit Sicherheit eine Verfälschung des Wachses mit Paraffin anzunehmen.*)

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Wachssorten führt Donath mittelst des Pyknometers folgendermassen aus:

Das Wachs wird einige Zeit im Schmelzen erhalten, um grössere Luftblasen entweichen zu lassen und dann in eine etwas erwärmte Kaliform gegossen. Nach völligem Erkalten werden die Wachsstängelchen auf einer glasirten Porzellanplatte ausgewalkt, um namentlich die durch die Fugen der Form verursachten Erhabenheiten (welche später Luftbläschen als Anhaftungspunkte dienen könnten) auszugleichen.

Das Pyknometer wird nun mit Wasser von 15° C. gefüllt und gewogen. Die gewogenen Wachsstängelchen von der richtigen Länge werden dann mittelst eines Pinsels mit Wasser von 15° C. gut bestrichen und in das mit Wasser gefüllte Pyknometer gebracht, wo man ihnen, da sie wegen ihres geringeren specifischen Gewichtes an die Oberfläche schwimmen und dadurch das Nachfüllen des Pyknometers verhindern würden, mit einem Glasstäbchen leicht eine passende Stellung geben kann, in welcher sie durch die Pyknometerwandungen am Aufsteigen verhindert werden. Das Bestreichen mit einem nassen Pinsel verhindert fast vollständig das Adhäriren von Luftblassen, was sonst der Hauptübelstand bei Bestimmungen des spec. Gew. von Wachs mittelst des Pyknometers ist. Im Uebrigen verfährt man wie gewöhnlich.

Ueber die Erkennung der Qualität des Leders, namentlich des Transmissionsriemenleders hat W. Eitner**) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, aus welcher ich Folgendes mittheile:

Gut gegerbtes Leder, auf welche Weise es auch hergestellt sei, soll einen durchaus gleichmässigen Schnitt zeigen, d. h. der Schnitt muss seiner ganzen Breite nach mit Ausnahme der Narbe, die sich als lichte Linie markirt, dieselbe Textur haben. Es dürfen sich im Schnitt keine lich-

---

*) Nach den Untersuchungen von R. Wagner, diese Zeitschrift **5**, 279.

) Techn. Blätter **8, 246 und Pharm. Centralhalle **18**, 244.

ten oder dunkeln Streifen zeigen, die parallel mit der Hautoberfläche laufen, was davon herrührt, dass theilweise noch keine oder nur eine unvollständige Durchgerbung stattgefunden hat; die Streifen markiren sich beim Befeuchten viel deutlicher. *)

Dies war bisher der Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Güte des Leders, der bei weitem aber nicht für alle Fälle ausreicht und vielfache Täuschungen zulässt; so zeigt süss gegerbtes Leder fast immer einen ganz gleichmässigen Schnitt und ist trotzdem in sehr vielen Fällen noch sehr wenig gar. Um nun in allen Fällen auf das Genaueste die Art und Weise der Durchgerbung eines Leders, und zwar sowohl des Sohl- als auch des Riemenleders, bestimmen zu können, gibt Eitner eine Methode an, welche sich auf die Thatsache gründet, dass die Bindegewebe- oder Leimsubstanzfaser der Haut von Säure geschwellt wird, wodurch die einzelne Faser bedeutend an Volumen zunimmt und in eine gelatinöse durchscheinende Masse verwandelt wird.

Diese Erscheinung findet aber nicht mehr statt, wenn die Leimsubstanzfasern durch und durch, also vollständig, mit Gerbstoff durchdrungen sind; auf eine so veränderte Leimsubstanz üben Säuren, nach den Versuchen des Verfassers, nicht die mindeste Wirkung. Ist die Durchgerbung nicht vollständig, sind die Leimsubstanzfasern nur oberflächlich mit Gerbstoff überkleidet, wodurch wohl allerdings das Leder das äussere Ansehen der vollständigen Gerbung erhält, so wird die Substanz immer zu dicken durchscheinenden gelatinösen Fasern aufquellen und zwar um so rascher und in um so grösserem Maasse, je weniger Durchgerbung stattgefunden hat.

Bringt man in ein Proberöhrchen einen 1^{mm} dicken Lederschnitt und übergiesst ihn mit starker Essigsäure, welche sich zu diesem Versuche am besten eignet, so wird gut gegerbtes Leder, sei es nun in der Brühe oder in der Grube gar gemacht worden, weder gleich noch bei längerem selbst monatelangem Stehen, ausser einem Dunkelwerden der ganzen Masse, wie dies bei jedem Körper, welcher nass gemacht wird, der Fall ist, die mindeste Veränderung im Schnitt erfahren; sowohl die Farbe als auch die Textur bleibt in der ganzen Breite des Schnittes vollkommen gleich.

Anders ist dies bei einem unvollkommenen Product, bei welchem sich die geringsten Mängel in der Gerbung durch Erscheinungen im

*) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift 5, 238.

Schnitt genau kundgeben. Bringt man nämlich einen 1^{mm} dicken Schnitt eines mangelhaft gegerbten Leders in ein Proberöhrchen und übergiesst mit Essigsäure, so zeigt sich vorerst ein Dunkelwerden des ungaren Theiles, die Leimsubstanzfasern quellen auf und werden zuerst als solche erkannt, später aber verwandeln sie sich in eine durchsichtige gelatinöse Masse, in der nur einzelne gröbere Fasern, nämlich die elastischen, erkennbar sind; nur an den beiden Schnitträndern sind zwei dunkle durchsichtige Streifen, welche wirklich gegerbtes Leder sind, sichtbar. Weniger mangelhafte Ledersorten zeigen blos ein Dunkelwerden und theilweises Aufquellen bis zum Durchscheinen, und das um so rascher je schlechter sie sind. Je nach der Intensität dieser Erscheinungen und der Raschheit, mit welcher dieselben auftreten, ist die Güte der Gerbung eines Leders zu beurtheilen.

Zur Bestimmung des Paraffins in Stearinkerzen. E. Donath *) hat das von M. Hock **) zu diesem Zweck vorgeschlagene Verfahren geprüft und gefunden, dass dasselbe „sehr unpraktisch ist."

Verfasser empfiehlt nun die folgende Methode als zweckentsprechend:

Etwa 6 Grm. der zu untersuchenden Kerzensubstanz werden mit 200 — 300 CC. Kalilauge von 1,15 spec. Gewicht eine halbe Stunde lang gekocht, dann wird Chlorcalcium bis zur vollständigen Fällung zugesetzt. Vermuthet man einen verhältnissmässig hohen Paraffingehalt, so setzt man vor der Fällung mit Chlorcalcium etwas kohlensaures Natron zu, um den Niederschlag durch den mitgefällten kohlensauren Kalk pulveriger zu machen. Die Kalkseife, welche das Paraffin vollständig mitnimmt, wird auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, was nach dem Verf. ohne jeden Verlust an Paraffin geschieht, und sodann bei 100° C. getrocknet. Die Masse lässt sich jetzt gleich Kreide sehr fein pulvern und ein aliquoter Theil des Pulvers (weil seine Gesammtmenge gewöhnlich zu gross ist) wird in dem Apparat von Zulkowski ***) oder einem ähnlichen Extractionsapparate mit Petroleumäther (Keroselen) vollständig extrahirt und der Verdunstungsrückstand des Auszuges, nach dem Trocknen bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz, gewogen; er repräsentirt das Paraffin.

---

*) Dingl. polytechn. Journ. **208**, 305.

) Vergl. diese Zeitschr. **11, 229.

***) Vergl. diese Zeitschr. **12**, 303.

Versuche, welche der Verf. mit mehreren Mischungen von bekanntem Gehalt an Stearinsäure und Paraffin anstellte, ergaben im Durchschnitt eine Differenz von 0,3 Proc. des gefundenen Paraffins gegen die Menge des angewandten.

Zur Prüfung der Schmierseife auf Verfälschungen empfiehlt J. B. Oster *) die mikroskopische Untersuchung. Kieselguhr erkennt man bei 400facher Vergrösserung an dem kleinen Panzer der Diatomeen, Kieselerdeniederschlag an seiner Form, Thonerde u. dgl. sieht man als Pünktchen; Stärke verräth sich durch die aufgequollenen Stärkekörnchen sehr deutlich. Zur Probe genügt eine Menge von der Grösse eines halben Nadelknopfes. Der Erfolg ist überraschend und die Bilder zeigen sich recht schön und scharf.

Zur technischen Bestimmung der Salpetersäure, namentlich in salpetersaurem Natron und salpetersaurem Kali, wendet H. Joulie **) die bekannte Methode an, welche darauf beruht, dass salpetersaure Salze, welche starke Basen enthalten, beim Glühen mit einem Ueberschusse von Chlorammonium in Chlormetalle verwandelt werden. ***)

Verfasser erhitzt die betreffenden Nitrate in einem Porzellantiegel mit überschüssigem Chlorammonium bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet und bestimmt das in der Substanz vorhandene Chlor vor und nach genannter Operation durch Titriren mit Hülfe gestellter Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und chromsaurem Kali (Mohr'sches Verfahren, vgl. Fresenius Anleitung zur quantit. Analyse, 6. Aufl. p. 468). Die Differenz der beiden Chlorbestimmungen ergibt die Menge Chlor, welche an die Stelle der Salpetersäure getreten ist. Aus der so gefundenen Zahl ergibt sich dann durch Rechnung (durch Multiplication mit 1,52) die Menge der in der untersuchten Substanz vorhanden gewesenen Salpetersäure (vorausgesetzt, dass keine Sulfate vorhanden H. F.).

Zur Bestimmung des im Leuchtgase enthaltenen Ammoniaks schlägt A. Houzeau †) vor, das Gas erst durch einen titrirte Schwefelsäure enthaltenden Kolben und dann durch eine Gasuhr gehen zu lassen.

---

*) Pharm. Centralhalle **14**, 190.

) Compt. rend. **76, 230.

***) Vergl. H. Rose „über die Bestimmung der Salpetersäure" diese Zeitschr. **1**, 317.

†) Compt. rend. **76**, 52.

Der Verf. wendet 5 CC. Schwefelsäure mit einem Gehalte von 0,30625 Grm. HO, SO_3 entsprechend 0,10625 Grm. NH_3 an, färbt mit Lackmustinktur roth und lässt Gas durchströmen bis Blaufärbung eintritt; die an der Gasuhr abgelesene Zahl gibt direct das Volum Leuchtgas an, in welchem 0,10625 Grm. NH_3 enthalten sind.

Ich mache darauf aufmerksam, dass sich durch dies Verfahren nur freies oder kohlensaures Ammon bestimmen lässt, nicht aber etwa in anderen Verbindungsformen im Leuchtgase vorkommendes Ammoniak.

(H. F.)

Ueber die Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen. Fr. Crace Calvert*) macht darauf aufmerksam, dass bei gypshaltigen Steinkohlensorten der Schwefelgehalt stets zu hoch gefunden wird, wenn man denselben, wie dies vielfach üblich ist, dadurch bestimmt, dass man eine abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz bei mässiger Wärme mit Königswaser digerirt, den Säureüberschuss verjagt, mit Wasser kocht, filtrirt, den kohligen Rückstand auf dem Filter auswäscht, das Filtrat mit Chlorbaryum fällt und den schwefelsauren Baryt wägt. Er empfiehlt deshalb die feingepulverte Substanz ungefähr vierundzwanzig Stunden lang mit Wasser zu kochen, in welchem eine der Probe gleiche Gewichtsmenge kohlensaures Natron aufgelöst ist. Dadurch wird der Gyps zersetzt, während das Schwefeleisen nicht angegriffen wird. Dann wird der Rückstand abfiltrirt und rasch mit kochendem Wasser ausgewaschen. Wünscht man die in den Steinkohlen vorhandene Schwefelsäuremenge zu kennen, so bestimmt man dieselbe im Filtrate auf die gewöhnliche Weise. Der nachher im Rückstande durch Behandlung mit Salpetersalzsäure gefundene Schwefel repräsentirt dann die in der Steinkohle als Eisenkies vorhandene Schwefelmenge.

Verfasser weist ferner darauf hin, dass, wenn die Verdampfung der überschüssigen Salpetersalzsäure zu weit getrieben wird, zuweilen basisch-schwefelsaures Eisenoxyd entsteht, welches durch Auskochen mit Wasser von der Kohlenmasse durchaus nicht getrennt werden kann, wodurch dann der Schwefelgehalt zu niedrig gefunden werden muss.

---

*) Chem. News **24**, 76.

Ueber die Auffindung fremder Beimengungen in Rapskuchen mit Hülfe des Mikroskopes hat E. Mylius*) Mittheilungen gemacht. Ich muss mich darauf beschränken auf die Originalabhandlung aufmerksam zu machen.

Ueber die Prüfung ätherischer Oele auf eine Verfälschung mit Terpentinöl mittelst Weingeistes hat Georg Dragendorff**) zahlreiche Versuche angestellt. Da dieselben jedoch nicht zur Aufstellung einer bestimmten Methode geführt haben, muss ich mich hier mit dem Hinweise auf die Originalabhandlung begnügen.

Zur Prüfung des Eisessigs auf Empyreuma. E. Merck***) macht darauf aufmerksam, dass bei Prüfung des Eisessigs auf Empyreuma mittelst Chamäleonlösung (nach Vorschrift der Pharmacopöa germanica) ein vorheriges Verdünnen der Säure mit Wasser, wie es auch schon H. Hager in seinem Commentar zur neuen Pharmacopoe vorgeschlagen hat, absolut nöthig ist.

Verf. hat nämlich bei Prüfung von Essigsäure aus verschiedenen Darstellungen gefunden, dass die unverdünnte Säure sehr rasch die Chamäleonlösung entfärbte, während dieselbe Säure nach der Verdünnung mit Wasser dieses nicht mehr that (die rothe Farbe hielt mehrere Stunden lang), also als frei von Empyreuma etc. angesehen werden musste.

Zur Prüfung des Jodkaliums auf jodsaures Kali. Da nicht immer eine ganz chlor- und eisenfreie Salzsäure zu Gebote steht, so empfiehlt E. Schering †) die Anwendung von Weinsteinsäure zu obigem Zwecke.

Bringt man in die Lösung des Salzes einen Krystall von Weinsteinsäure, so bildet sich bei Gegenwart von Jodsäure bald eine gelbe Zone um den Krystall.

Verfasser macht darauf aufmerksam, dass man unter gewissen Umständen selbst in einem Jodkalium, welches ursprünglich ganz frei von Jodsäure war, eine Bildung von Jodsäure beobachten kann. Jodkalium

---

*) Archiv d. Pharm. [3] **2**, 28.
) N. Repert. f. Pharm. **22, 1.
***) N. Jahrb. f. Pharm. **39**, 1.
†) Archiv d. Pharm. **144**, 163.

nämlich, welches kein überschüssiges Alkali enthält, ist, wenn es nicht genügend von Luft und Feuchtigkeit abgeschlossen wird, leichter geneigt Jodsäure zu bilden, als ein solches, welches überschüssiges Alkali enthält.

Ueber das specifische Gewicht der wässerigen Schwefelsäure hat J. Kolb*) neue sorgfältige Untersuchungen angestellt.

Um sich absolut reine Schwefelsäure zu verschaffen, destillirte der Verfasser zunächst die gewöhnliche Säure von 66° Baumé zur Abscheidung von Eisen- und Bleisulfat, verdünnte das Destillat mit Wasser und leitete schweflige Säure ein, um die salpetrigen Verbindungen zu zerstören und die Arsensäure in arsenige Säure zu verwandeln. Letztere wurde dann durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die von dem Schwefelarsen decantirte Säure, welche nun rein war, wurde durch eine Reihe von Destillationen und Kochungen zu dem Maximum der Concentration gebracht, welches auf diese Weise zu erlangen war. Dasselbe entsprach einem Gehalte der Flüssigkeit von 99,72 % HO,SO_3. Um diese Flüssigkeit vollständig in Monohydrat zu verwandeln, löste Kolb etwas wasserfreie Schwefelsäure darin auf und trieb dann den Ueberschuss derselben durch Erwärmen auf 200° C. wieder aus. Das so erhaltene Product ergab bei der Analyse einen Gehalt von 99,95 % HO,SO_3; das specifische Gewicht desselben fand der Verfasser bei 0° = 1,857, was mit der von Marignac für HO,SO_3 gefundenen Zahl 1,854 nahezu übereinstimmt. Die so erhaltene Säure diente zur Herstellung der Mischungen mit verschiedenen Mengen von Wasser, deren Dichtigkeit mit Benutzung aller nöthigen Vorsichtsmaassregeln und Correctionen bestimmt wurde. Im Ganzen machte der Verfasser 18 Dichtigkeitsbestimmungen für verschiedene, angemessen zwischen 0 und 100 % vertheilte Concentrationsgrade und zwar jedesmal sowohl bei 0° als auch bei 100°, wodurch es möglich wurde die Dichtigkeiten für jede zwischen diesen beiden Punkten liegende Temperatur zu berechnen. Kolb hat diese Berechnung für die Temperatur von 15° C. ausgeführt. In jeder Probe, deren Dichtigkeit bestimmt wurde, wurde auch der Säuregehalt durch Fällen mit Chlorbaryum und Wägen des schwefelsauren Baryts bestimmt. Die Resultate stimmen mit den Zahlen, welche

---

*) Polytechn. Centralblatt 1873 p. 826 und Dingler's polytechn. Journal **209**, 268.

Tabelle über die Säuregehalte der wässerigen Schwefelsäure bei 15° C.

Grade nach Baumé.	Dichtigkeit.	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogrammen			
		wasserfreie Säure.	HO,SO$_3$.	Säure von 60° B.	Säure von 53° B.	wasserfreie Säure.	HO,SO$_3$.	Säure von 60° B.	Säure von 53° B.
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,239	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,468	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,8	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,8	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625

34	1,308	32,8	40,2	51,1	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,9	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,8	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,333
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,671	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2.226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	133,8	1,332	1,632	2,388	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,503	1,842	2,058	2,750

Bineau durch Neutralisiren mit einer titrirten Natronlösung fand, nahezu überein.*)

Auf Grund seiner Bestimmungen hat der Verfasser die auf Seite 334—35 stehende Tabelle berechnet. Dieselbe gibt nicht nur die Beziehung zwischen der Dichtigkeit der wässerigen Schwefelsäure und ihrem Säuregehalt für die Temperatur von 15° C. an, sondern auch das genaue Verhältniss der Dichtigkeiten zu den Graden des Baumé'schen Aräometers.**) Die Säuregehalte sind nicht nur in wasserfreier Schwefelsäure, sondern auch als Monohydrat und als Säure von 60° und 53° Baumé angegeben, weil die drei letzten Formen der Säure technisch wichtig sind.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Die Identität des Choletelins und Urobilins. Heynsius und Campbell sprachen bekanntlich die Identität der Choletelins — das letzte farbige Oxydationsproduct des Bilirubins — und des Urobilins aus, eine Annahme die Jaffé bezweifelte, Maly bestimmt in Abrede stellte. Hierzu bemerkt Stokvis***), dass nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen sich in Wirklichkeit, abgesehen von der Elementarzusammensetzung, folgende nicht unwichtige Unterschiede zwischen beiden Farbstoffen herausstellen.

---

*) Kolb hat diese Uebereinstimmung recht in die Augen fallend gemacht, indem er, die Dichtigkeiten als Ordinaten und die Säuregehalte als Abscissen benutzend, seine und Bineau's Resultate, für eine und dieselbe Temperatur berechnet, auf einer Tafel graphisch verzeichnete. Die so gebildeten beiden Curven verlaufen einander sehr nahe, fallen an mehreren Stellen zusammen und entfernen sich nur in dem der concentrirten Säure entsprechenden Theil ein wenig mehr von einander.

**) Um sich bei dem Baumé'schen Aräometer — für Flüssigkeiten von grösserer Dichtigkeit als Wasser — aller Unsicherheiten zu entledigen, sind mehrere Physiker und Chemiker übereingekommen, eine neue Methode der Graduirung desselben anzunehmen. Bei derselben wird der Nullpunkt in reinem Wasser von 15° C., der Punkt 66° in reiner Schwefelsäure von 1,842 spec. Gew. bestimmt. Es ist dann, wenn d die Dichtigkeit, n den Aräometergrad bedeutet, $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$. Mittelst dieser Gleichung sind die bezüglichen Zahlen der Kolb'schen Tabelle berechnet.

***) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1873. p. 211.

1) Das Urobilin zeigt beim Schütteln und Verdünnen eine rosenrothe Färbung; das Choletelin nicht.

2) Das Urobilin fluorescirt in Lösung auch ohne jeden Zusatz von Chlorzink; das Choletelin fluorescirt selbst nach Zusatz von Chlorzink und Ammoniak nicht im Mindesten.

3) Urobilin zeigt in neutraler Lösung den Absorptionsstreifen δ, welcher im Urin nach Zusatz von Ammon und Chlorzink erscheint; die neutralen Lösungen von Choletelin sind ganz ohne Einfluss auf das Spectrum.

4) Urobilin ist leicht löslich in Aether und Chloroform; Choletelin ist schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Aether.

Diese Unterschiede finden sich nach Stokvis aber nur dann, wenn das Choletelin durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (Gmelin'sche Reaction) gewonnen wurde. Bereitet man es dagegen durch Oxydation einer neutralen alkoholischen Lösung von Cholecyanin, wobei diese Lösung entweder mit etwas Chlorzink und Jodtinktur oder mit einer ganz kleinen Menge Bleisuperoxyd gekocht wird, so erhält man ein Choletelin, welches in allen wesentlichen Eigenschaften vollkommen mit dem Urobilin übereinstimmt. Die neutrale Lösung zeigt den Streifen δ, sie fluorescirt auch ohne Chlorzink ganz prachtvoll, wird beim Schütteln und Verdünnen rosenroth und endlich wird der Farbstoff aus der alkoholischen Lösung mit Leichtigkeit durch Aether und Chloroform aufgenommen.

Hiernach spricht Stokvis die Identität des Choletelins und Urobilins (Hydrobilirubins) bestimmt aus, annehmend, dass die oben angeführten Unterschiede wohl nur in der zu energisch verlaufenden Oxydation bei der Einwirkung der Salpetersäure zu suchen seien.

Freilich könnte nach Stokvis noch der von Maly aufgefundene Unterschied in der Elementarzusammensetzung dieser beiden Producte als ein Grund gegen die Identität geltend gemacht werden. Da aber Maly selbst das von ihm untersuchte, durch Salpetersäure erhaltene Choletelin als ein wahrscheinlich durch eine kleine Menge eines Nitrokörpers verunreinigtes Product anerkennt, da weiter die von ihm gefundenen Zahlen, nach seiner eignen Angabe, nicht mit der von ihm aufgestellten Formel stimmen, so scheint auch durch das Auseinandergehen der Elementaranalyse, welche das Choletelin zu einem Oxydationsproduct, das Urobilin zu einem Reductionsproduct stempelt, die Identität beider bis jetzt nicht gefährdet.

Hierauf erwiedert Maly *) wörtlich:

„Stokvis führt zwar einige (nicht alle) Unterschiede beider Körper an, fügt aber die sonderbare Bemerkung hinzu: «Die hervorgehobenen Unterschiede finden sich nur bei einer ganz bestimmten Bereitungsweise des Choletelins», wogegen Jedermann bemerken muss, dass ein und derselbe Körper nach verschiedenen Methoden dargestellt immer dieselben Eigenschaften haben muss, sonst ist es eben nicht derselbe Körper.

Stokvis hat ferner keinen der beiden Körper rein oder auch nur in Substanz vor sich gehabt, sondern basirt seinen Schluss der sog. Identität auf einige Eigenschaften einer Lösung, die ihrerseits wieder durch Oxydation einer anderen Lösung von ebenfalls unbekannter Zusammensetzung (welche Lösung Cholecyaninlösung genannt wurde) erhalten wurde. Eine Reactionflüssigkeit, welche noch die zugesetzten Reagentien enthält, welche keiner irgend wie gearteten Reinigung unterzogen wurde, kann doch nicht als Darstellung einer Substanz bezeichnet werden.

Aber dies ist nicht das einzige Ueberraschende, was sich in der Mittheilung von Stokvis findet. Stokvis nennt selbst seinen Versuch zur Darstellung des Choletelins aus Bilirubin eine Oxydation und gibt andererseits zu, dass das Urobilin, welches er selbst Hydrobilirubin nennt, durch Reduction aus Bilirubin entstehe. Es ist demnach bei Stokvis der noch nicht dagewesene Fall zugegeben, dass ein und derselbe Körper A aus dem Körper B sowohl durch Oxydation, als durch Reduction entstehen könne.“

In Betreff der Elementaranalyse bemerkt Maly weiter: „Stokvis stützt sich, und zwar eben nur weil ich es selbst angegeben, darauf, dass das Material zu meinen Choletelinanalysen möglicher Weise eine kleine Menge eines Nitroproducts enthalten habe. Dies zugegeben, so bieten doch die analytischen Zahlen, welche sich auf Substanzen verschiedener Bereitungsweise beziehen, untereinander ganz gute Uebereinstimmung, während jene, die für das Urobilin gewonnen wurden, soweit davon abliegen, dass die Differenz zwischen beiden Substanzen gegen 10 Procent beträgt.

	Choletelin.		Hydrobilirubin (Urobilin).	
C.	55,67	55,23	64,68	im Mittel.
H.	5,20	5,41	6,93	

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1873. p. 321.

Wie unter diesen Umständen «die Identität beider Substanzen bis jetzt nicht gefährdet scheint» vermag ich nicht einzusehen."

Hierauf beschreibt Stokvis *) seine Methode, nach welcher er aus dem Bilirubin das Cholecyanin möglichst rein dargestellt habe und weist daraufhin den Ausspruch Maly's «dass es sich um eine Reactionsflüssigkeit handele, welche noch die zugesetzten Reagentien enthielt, und welche keiner irgend wie gearteten Reinigung unterzogen wurde» zurück.

Stokvis fährt dann fort: «Aus denselben Cholecyaninlösungen, aus welchen durch Oxydation in neutraler Lösung der fluorescirende Harnfarbstoff erhalten wird, wird nun, wie Heynsius und Campbell dargethan haben, durch Behandlung mit Säuren und namentlich mit Salpetersäure das Choletelin Maly's gebildet. Diesem Choletelin gehen die Fluorescenz, die rosenrothe Färbung beim Schütteln und Verdünnen, der Absorptionsstreifen in neutraler Lösung etc. etc. ab. Nichts desto weniger stimmt es noch in den übrigen spectroskopischen Eigenschaften, (wie das auch Maly angibt) und im allgemeinen chemischen Verhalten mit dem fluorescirenden Oxydationsproduct überein. Es scheint deshalb die Annahme wohl gerechtfertigt, dass die eine Substanz aus der anderen hervorgegangen sei, und unter dem Einfluss der starken Säure einige ihrer Eigenschaften eingebüsst habe. Jedenfalls stellen aber diese beiden Substanzen nicht einen und denselben Körper dar. «Wenn nun Maly darauf besteht, dass der Name Choletelin nur für das von ihm beschriebene und analysirte Product angewendet werde, so hat er gewiss darin vollkommen Recht. Es ist bestimmt unzweckmässig, wenn man diesem Namen, wie ich in meiner früheren Mittheilung that, eine mehr allgemeine Bedeutung unterlegt und ihn für die letzten Oxydationsproducte des Bilirubins im Allgemeinen in Gebrauch zieht. Bei der engen Verwandtschaft des Choletelins mit dem fluorescirenden Oxydationsproducte liess ich mich aber verführen, der Namensfrage nur eine untergeordnete Bedeutung beizulegen.

Hauptzweck meiner Mittheilung war ja nur, darzuthun, dass unter den Oxydationsproducten des Bilirubins sich eines findet, welches mit dem Urobilin in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmt."

Das Verhalten des Taurins im thierischen Organismus. Nach Untersuchungen von E. Salkowski**) geht das Taurin beim Menschen

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1873. p. 449.

**) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1873. p. 465.

nach dem Einnehmen nur zum kleinsten Theil unverändert in den Urin über, der grösste Theil geht in eine schwefel- und stickstoffhaltige Säure über, die als Salz im Harn erscheint. Die reine Säure bildet farblose, stark glänzende quadratische Blättchen, ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. An feuchter Luft zerfliesst sie etwas.

Die Säure hat die Formel $Є_3 H_8 N_2 SΘ_4$ und spaltet sich durch Barytwasser in zugeschmolzenem Rohre in $ЄΘ_2$. $N H_3$ und Taurin. Sie muss demnach als eine Verbindung von Taurin mit Carbaminsäure betrachtet werden: $Є_2 H_7 N SΘ_4$ (Taurin) + ЄΘ (ΘH). NH_2 (Carbaminsäure) = $Є_3 H_8 N_2 SΘ_4$ (Taurocarbaminsäure + $H_2 Θ$) und ist vollkommen der von Schultzen nach Fütterung mit Sarkosin aufgefundenen Sarkosincarbaminsäure analog. (S. diese Zeitschrift Bd. 12 p. 119).

Die von Schultzen nach seinen Versuchen mit Sarkosin gewonnene, Anschauung von der Existenz der Carbaminsäure im Organismus findet durch die Beobachtung am Taurin vollkommene Bestätigung. — Auch normaler Harn scheint Taurocarbaminsäure in sehr geringen Quantitäten zu enthalten.

Die Harnbestandtheile bei Morb. Addisonii. J. Rosenstirn*) fand in zwei Fällen von Bronzekrankheit eine erhebliche Verminderung des Harnstoffs, der Harnsäure, des Chlors und der Phosphorsäure, nicht aber der Schwefelsäure. Bemerkenswerth war ferner der Reichthum des Harns an Indican. Letzteres wurde nach Jaffé's Methode bestimmt, nur mit der Modification, dass zu der mit Salzsäure versetzten Indicanlösung Chlorwasser anstatt Chlorkalklösung gethan wurde. In je 3 Bestimmungen fand der Verf. im Mittel 64,5 Milligrm. entsprechend 75,3 Milligrm. Indigo auf 1000 CC. Harn, also das 10—12fache des von Jaffé als normal gefundenen Gehalts.

Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs. Boymond**) empfiehlt zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs die Zersetzung desselben durch das Millon'sche Reagens, und Wägen der entweichenden Gase in dem bekannten Kohlensäure-Apparat von Fresenius und Will.

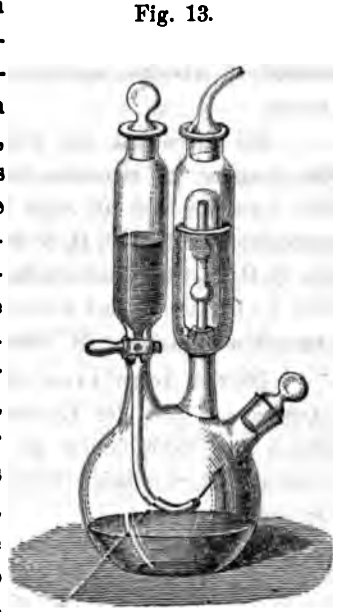
---

*) Archiv f. patholog. Anatom. Bd. 86 p. 27.

**) Annal. de Chimie et de Physique 4me Série T. XXIX p. 351.

Schon vor 20 Jahren wurde von mir dieselbe Methode beschrieben. *) Ich empfahl eine Lösung von 125 Grm. Quecksilber in 168 Grm. Salpetersäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser; Boymond löst 125 Grm. Quecksilber in 170 Grm. Salpetersäure und verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser. Ich fand durch meine Versuche den Quotienten, 0,834, mit welchem der Gewichtsverlust des Apparats zu multipliciren ist, um die Menge des Harnstoffs zu finden; Boymond benutzt den Quotienten 0,8333. Zum Trocknen der Gase verwendet Boymond eine frisch bereitete Mischung von fein gepulvertem Eisenvitriol mit reiner concentrirter Schwefelsäure, offenbar zum Zwecke etwa entweichende Dämpfe von salpetriger Säure etc. zurückzuhalten. Es ist dieses ein Vorzug seiner Methode und ebenso scheint mir der von ihm benutzte Geissler'sche Apparat manche Vorzüge zu haben, weshalb ich nebenstehend (in Fig. 13) die Abbildung desselben mittheile.

Fig. 13.



Im Uebrigen enthält die Abhandlung nichts Neues. Ueber die Zersetzung der Harnstoffe durch salpetrige Säure vergleiche diese Zeitschrift Bd. 10. p. 226.

Zur Harnstoffbestimmung nach Liebig. J. Nowak**) theilt als Resultate seiner Versuche mit:

1) Der beim Titriren von Harnstofflösungen mit salpetersauren Quecksilberoxydlösungen entstehende Niederschlag enthält nur einen Theil des in der zu titrirenden Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffs. (Eine längst bekannte Thatsache N.) Dieser Niederschlag ist nicht eine Verbindung von einem Aeq. salpeters. Harnstoff mit 4 Aeq. Quecksilberoxyd, sondern die Menge Quecksilberoxyd ist eine kleinere.

---

*) Archiv d. Pharm. 1853. April. p. 22.

**) Chem. Centralbl. 1873. p. 154.

Ueber die Auffindung fremder Beimengungen in Rapskuchen mit Hülfe des Mikroskopes hat E. Mylius*) Mittheilungen gemacht. Ich muss mich darauf beschränken auf die Originalabhandlung aufmerksam zu machen.

Ueber die Prüfung ätherischer Oele auf eine Verfälschung mit Terpentinöl mittelst Weingeistes hat Georg Dragendorff**) zahlreiche Versuche angestellt. Da dieselben jedoch nicht zur Aufstellung einer bestimmten Methode geführt haben, muss ich mich hier mit dem Hinweise auf die Originalabhandlung begnügen.

Zur Prüfung des Eisessigs auf Empyreuma. E. Merck***) macht darauf aufmerksam, dass bei Prüfung des Eisessigs auf Empyreuma mittelst Chamäleonlösung (nach Vorschrift der Pharmacopöa germanica) ein vorheriges Verdünnen der Säure mit Wasser, wie es auch schon H. Hager in seinem Commentar zur neuen Pharmacopoe vorgeschlagen hat, absolut nöthig ist.

Verf. hat nämlich bei Prüfung von Essigsäure aus verschiedenen Darstellungen gefunden, dass die unverdünnte Säure sehr rasch die Chamäleonlösung entfärbte, während dieselbe Säure nach der Verdünnung mit Wasser dieses nicht mehr that (die rothe Farbe hielt mehrere Stunden lang), also als frei von Empyreuma etc. angesehen werden musste.

Zur Prüfung des Jodkaliums auf jodsaures Kali. Da nicht immer eine ganz chlor- und eisenfreie Salzsäure zu Gebote steht, so empfiehlt E. Schering†) die Anwendung von Weinsteinsäure zu obigem Zwecke.

Bringt man in die Lösung des Salzes einen Krystall von Weinsteinsäure, so bildet sich bei Gegenwart von Jodsäure bald eine gelbe Zone um den Krystall.

Verfasser macht darauf aufmerksam, dass man unter gewissen Umständen selbst in einem Jodkalium, welches ursprünglich ganz frei von Jodsäure war, eine Bildung von Jodsäure beobachten kann. Jodkalium

*) Archiv d. Pharm. [3] **2**, 28.
) N. Repert. f. Pharm. **22, 1.
***) N. Jahrb. f. Pharm. **39**, 1.
†) Archiv d. Pharm. **144**, 163.

nämlich, welches kein überschüssiges Alkali enthält, ist, wenn es nicht genügend von Luft und Feuchtigkeit abgeschlossen wird, leichter geneigt Jodsäure zu bilden, als ein solches, welches überschüssiges Alkali enthält.

Ueber das specifische Gewicht der wässerigen Schwefelsäure hat J. Kolb*) neue sorgfältige Untersuchungen angestellt.

Um sich absolut reine Schwefelsäure zu verschaffen, destillirte der Verfasser zunächst die gewöhnliche Säure von 66° Baumé zur Abscheidung von Eisen- und Bleisulfat, verdünnte das Destillat mit Wasser und leitete schweflige Säure ein, um die salpetrigen Verbindungen zu zerstören und die Arsensäure in arsenige Säure zu verwandeln. Letztere wurde dann durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die von dem Schwefelarsen decantirte Säure, welche nun rein war, wurde durch eine Reihe von Destillationen und Kochungen zu dem Maximum der Concentration gebracht, welches auf diese Weise zu erlangen war. Dasselbe entsprach einem Gehalte der Flüssigkeit von 99,72 % HO,SO_3. Um diese Flüssigkeit vollständig in Monohydrat zu verwandeln, löste Kolb etwas wasserfreie Schwefelsäure darin auf und trieb dann den Ueberschuss derselben durch Erwärmen auf 200° C. wieder aus. Das so erhaltene Product ergab bei der Analyse einen Gehalt von 99,95 % HO,SO_3; das specifische Gewicht desselben fand der Verfasser bei 0° = 1,857, was mit der von Marignac für HO,SO_3 gefundenen Zahl 1,854 nahezu übereinstimmt. Die so erhaltene Säure diente zur Herstellung der Mischungen mit verschiedenen Mengen von Wasser, deren Dichtigkeit mit Benutzung aller nöthigen Vorsichtsmaassregeln und Correctionen bestimmt wurde. Im Ganzen machte der Verfasser 18 Dichtigkeitsbestimmungen für verschiedene, angemessen zwischen 0 und 100 % vertheilte Concentrationsgrade und zwar jedesmal sowohl bei 0° als auch bei 100°, wodurch es möglich wurde die Dichtigkeiten für jede zwischen diesen beiden Punkten liegende Temperatur zu berechnen. Kolb hat diese Berechnung für die Temperatur von 15° C. ausgeführt. In jeder Probe, deren Dichtigkeit bestimmt wurde, wurde auch der Säuregehalt durch Fällen mit Chlorbaryum und Wägen des schwefelsauren Baryts bestimmt. Die Resultate stimmen mit den Zahlen, welche

*) Polytechn. Centralblatt 1873 p. 826 und Dingler's polytechn. Journal 209, 268.

Tabelle über die Säuregehalte der wässerigen Schwefelsäure bei 15° C.

Grade nach Baumé.	Dichtigkeit.	100 Gewichtstheile enthalten: wasserfreie Säure.	HO,SO$_3$.	Säure von 60° B.	Säure von 53° B.	1 Liter enthält in Kilogrammen: wasserfreie Säure.	HO,SO$_3$.	Säure von 60° B.	Säure von 53° B.
0	1.000	0,7	0.9	1.2	1,3	0.007	0,009	0.012	0.013
1	1,007	1,5	1,9	2.4	2,8	0.015	0,019	0.024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0.023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0.058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0.063	0,074
5	1.037	4.7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1.045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0.071	0,091	0.107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0.123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0.139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0.134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0.116	0,148	0.173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0.105	0.129	0.165	0.193
12	1,091	10.6	13,0	16,7	19,4	0.116	0,142	0.182	0,211
13	1.100	11,5	14,1	18.1	21.0	0,126	0,155	0.199	0,231
14	1.108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0.168	0,216	0,251
15	1.116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0.172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0.224	0,287	0.333
19	1.152	17,0	20,8	26,6	31,0	0.196	0,239	0,306	0.357
20	1.162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0.258	0,330	0.385
21	1.171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0.273	0.349	0.407
22	1.180	20,0	24,5	31,4	36,6	0.236	0,289	0.370	0.432
23	1.190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0.307	0,393	0.458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0.325	0.416	0.486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0.440	0.513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0.361	0,463	0.539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0.570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49.9	0,342	0.418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44.4	51,8	0,357	0,438	0.561	0,654

34	1,308	32,8	40,2	51,1	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,9	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,8	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,333
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,671	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	133,8	1,332	1,632	2,388	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,503	1,842	2,058	2,750

Bineau durch Neutralisiren mit einer titrirten Natronlösung fand, nahezu überein.*)

Auf Grund seiner Bestimmungen hat der Verfasser die auf Seite 334—35 stehende Tabelle berechnet. Dieselbe gibt nicht nur die Beziehung zwischen der Dichtigkeit der wässerigen Schwefelsäure und ihrem Säuregehalt für die Temperatur von 15° C. an, sondern auch das genaue Verhältniss der Dichtigkeiten zu den Graden des Baumé'schen Aräometers.**) Die Säuregehalte sind nicht nur in wasserfreier Schwefelsäure, sondern auch als Monohydrat und als Säure von 60° und 53° Baumé angegeben, weil die drei letzten Formen der Säure technisch wichtig sind.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Die Identität des Choletelins und Urobilins. Heynsius und Campbell sprachen bekanntlich die Identität der Choletelins — das letzte farbige Oxydationsproduct des Bilirubins — und des Urobilins aus, eine Annahme die Jaffé bezweifelte, Maly bestimmt in Abrede stellte. Hierzu bemerkt Stokvis***), dass nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen sich in Wirklichkeit, abgesehen von der Elementarzusammensetzung, folgende nicht unwichtige Unterschiede zwischen beiden Farbstoffen herausstellen.

---

*) Kolb hat diese Uebereinstimmung recht in die Augen fallend gemacht, indem er, die Dichtigkeiten als Ordinaten und die Säuregehalte als Abscissen benutzend, seine und Bineau's Resultate, für eine und dieselbe Temperatur berechnet, auf einer Tafel graphisch verzeichnete. Die so gebildeten beiden Curven verlaufen einander sehr nahe, fallen an mehreren Stellen zusammen und entfernen sich nur in dem der concentrirten Säure entsprechenden Theil ein wenig mehr von einander.

**) Um sich bei dem Baumé'schen Aräometer — für Flüssigkeiten von grösserer Dichtigkeit als Wasser — aller Unsicherheiten zu entledigen, sind mehrere Physiker und Chemiker übereingekommen, eine neue Methode der Graduirung desselben anzunehmen. Bei derselben wird der Nullpunkt in reinem Wasser von 15° C., der Punkt 66° in reiner Schwefelsäure von 1,842 spec. Gew. bestimmt. Es ist dann, wenn d die Dichtigkeit, n den Aräometergrad bedeutet, $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$. Mittelst dieser Gleichung sind die bezüglichen Zahlen der Kolb'schen Tabelle berechnet.

***) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1873. p. 211.

1) Das Urobilin zeigt beim Schütteln und Verdünnen eine rosenrothe Färbung; das Choletelin nicht.

2) Das Urobilin fluorescirt in Lösung auch ohne jeden Zusatz von Chlorzink; das Choletelin fluorescirt selbst nach Zusatz von Chlorzink und Ammoniak nicht im Mindesten.

3) Urobilin zeigt in neutraler Lösung den Absorptionsstreifen δ, welcher im Urin nach Zusatz von Ammon und Chlorzink erscheint; die neutralen Lösungen von Choletelin sind ganz ohne Einfluss auf das Spectrum.

4) Urobilin ist leicht löslich in Aether und Chloroform; Choletelin ist schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Aether.

Diese Unterschiede finden sich nach Stokvis aber nur dann, wenn das Choletelin durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (Gmelin'sche Reaction) gewonnen wurde. Bereitet man es dagegen durch Oxydation einer neutralen alkoholischen Lösung von Cholecyanin, wobei diese Lösung entweder mit etwas Chlorzink und Jodtinktur oder mit einer ganz kleinen Menge Bleisuperoxyd gekocht wird, so erhält man ein Choletelin, welches in allen wesentlichen Eigenschaften vollkommen mit dem Urobilin übereinstimmt. Die neutrale Lösung zeigt den Streifen δ, sie fluorescirt auch ohne Chlorzink ganz prachtvoll, wird beim Schütteln und Verdünnen rosenroth und endlich wird der Farbstoff aus der alkoholischen Lösung mit Leichtigkeit durch Aether und Chloroform aufgenommen.

Hiernach spricht Stokvis die Identität des Choletelins und Urobilins (Hydrobilirubins) bestimmt aus, annehmend, dass die oben angeführten Unterschiede wohl nur in der zu energisch verlaufenden Oxydation bei der Einwirkung der Salpetersäure zu suchen seien.

Freilich könnte nach Stokvis noch der von Maly aufgefundene Unterschied in der Elementarzusammensetzung dieser beiden Producte als ein Grund gegen die Identität geltend gemacht werden. Da aber Maly selbst das von ihm untersuchte, durch Salpetersäure erhaltene Choletelin als ein wahrscheinlich durch eine kleine Menge eines Nitrokörpers verunreinigtes Product anerkennt, da weiter die von ihm gefundenen Zahlen, nach seiner eignen Angabe, nicht mit der von ihm aufgestellten Formel stimmen, so scheint auch durch das Auseinandergehen der Elementaranalyse, welche das Choletelin zu einem Oxydationsproduct, das Urobilin zu einem Reductionsproduct stempelt, die Identität beider bis jetzt nicht gefährdet.

Hierauf erwiedert Maly *) wörtlich:

„Stokvis führt zwar einige (nicht alle) Unterschiede beider Körper an, fügt aber die sonderbare Bemerkung hinzu: «Die hervorgehobenen Unterschiede finden sich nur bei einer ganz bestimmten Bereitungsweise des Choletelins», wogegen Jedermann bemerken muss, dass ein und derselbe Körper nach verschiedenen Methoden dargestellt immer dieselben Eigenschaften haben muss, sonst ist es eben nicht derselbe Körper.

Stokvis hat ferner keinen der beiden Körper rein oder auch nur in Substanz vor sich gehabt, sondern basirt seinen Schluss der sog. Identität auf einige Eigenschaften einer Lösung, die ihrerseits wieder durch Oxydation einer anderen Lösung von ebenfalls unbekannter Zusammensetzung (welche Lösung Cholecyaninlösung genannt wurde) erhalten wurde. Eine Reactionflüssigkeit, welche noch die zugesetzten Reagentien enthält, welche keiner irgend wie gearteten Reinigung unterzogen wurde, kann doch nicht als Darstellung einer Substanz bezeichnet werden.

Aber dies ist nicht das einzige Ueberraschende, was sich in der Mittheilung von Stokvis findet. Stokvis nennt selbst seinen Versuch zur Darstellung des Choletelins aus Bilirubin eine Oxydation und gibt andererseits zu, dass das Urobilin, welches er selbst Hydrobilirubin nennt, durch Reduction aus Bilirubin entstehe. Es ist demnach bei Stokvis der noch nicht dagewesene Fall zugegeben, dass ein und derselbe Körper A aus dem Körper B sowohl durch Oxydation, als durch Reduction entstehen könne.“

In Betreff der Elementaranalyse bemerkt Maly weiter: „Stokvis stützt sich, und zwar eben nur weil ich es selbst angegeben, darauf, dass das Material zu meinen Choletelinanalysen möglicher Weise eine kleine Menge eines Nitroproducts enthalten habe. Dies zugegeben, so bieten doch die analytischen Zahlen, welche sich auf Substanzen verschiedener Bereitungsweise beziehen, untereinander ganz gute Uebereinstimmung, während jene, die für das Urobilin gewonnen wurden, soweit davon abliegen, dass die Differenz zwischen beiden Substanzen gegen 10 Procent beträgt.

	Choletelin.		Hydrobilirubin (Urobilin).
C.	55,67	55,23	64,68 } im Mittel.
H.	5,20	5,41	6,93 }

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1873. p. 321.

Wie unter diesen Umständen «die Identität beider Substanzen bis jetzt nicht gefährdet scheint» vermag ich nicht einzusehen.“

Hierauf beschreibt Stokvis*) seine Methode, nach welcher er aus dem Bilirubin das Cholecyanin möglichst rein dargestellt habe und weist daraufhin den Ausspruch Maly's «dass es sich um eine Reactionsflüssigkeit handele, welche noch die zugesetzten Reagentien enthielt, und welche keiner irgend wie gearteten Reinigung unterzogen wurde» zurück.

Stokvis fährt dann fort: «Aus denselben Cholecyaninlösungen, aus welchen durch Oxydation in neutraler Lösung der fluorescirende Harnfarbstoff erhalten wird, wird nun, wie Heynsius und Campbell dargethan haben, durch Behandlung mit Säuren und namentlich mit Salpetersäure das Choletelin Maly's gebildet. Diesem Choletelin gehen die Fluorescenz, die rosenrothe Färbung beim Schütteln und Verdünnen, der Absorptionsstreifen in neutraler Lösung etc. etc. ab. Nichts desto weniger stimmt es noch in den übrigen spectroskopischen Eigenschaften, (wie das auch Maly angibt) und im allgemeinen chemischen Verhalten mit dem fluorescirenden Oxydationsproduct überein. Es scheint deshalb die Annahme wohl gerechtfertigt, dass die eine Substanz aus der anderen hervorgegangen sei, und unter dem Einfluss der starken Säure einige ihrer Eigenschaften eingebüsst habe. Jedenfalls stellen aber diese beiden Substanzen nicht einen und denselben Körper dar. «Wenn nun Maly darauf besteht, dass der Name Choletelin nur für das von ihm beschriebene und analysirte Product angewendet werde, so hat er gewiss darin vollkommen Recht. Es ist bestimmt unzweckmässig, wenn man diesem Namen, wie ich in meiner früheren Mittheilung that, eine mehr allgemeine Bedeutung unterlegt und ihn für die letzten Oxydationsproducte des Bilirubins im Allgemeinen in Gebrauch zieht. Bei der engen Verwandtschaft des Choletelins mit dem fluorescirenden Oxydationsproducte liess ich mich aber verführen, der Namensfrage nur eine untergeordnete Bedeutung beizulegen.

Hauptzweck meiner Mittheilung war ja nur, darzuthun, dass unter den Oxydationsproducten des Bilirubins sich eines findet, welches mit dem Urobilin in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmt.“

Das Verhalten des Taurins im thierischen Organismus. Nach Untersuchungen von E. Salkowski**) geht das Taurin beim Menschen

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1873. p. 449.

**) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1873. p. 465.

nach dem Einnehmen nur zum kleinsten Theil unverändert in den Urin über, der grösste Theil geht in eine schwefel- und stickstoffhaltige Säure über, die als Salz im Harn erscheint. Die reine Säure bildet farblose, stark glänzende quadratische Blättchen, ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. An feuchter Luft zerfliesst sie etwas.

Die Säure hat die Formel $C_3 H_8 N_2 SO_4$ und spaltet sich durch Barytwasser in zugeschmolzenem Rohre in CO_2. $N H_3$ und Taurin. Sie muss demnach als eine Verbindung von Taurin mit Carbaminsäure betrachtet werden: $C_2 H_7 N SO_4$ (Taurin) + $CO (OH). NH_2$ (Carbaminsäure) = $C_3 H_8 N_2 SO_4$ (Taurocarbaminsäure + $H_2 O$) und ist vollkommen der von Schultzen nach Fütterung mit Sarkosin aufgefundenen Sarkosincarbaminsäure analog. (S. diese Zeitschrift Bd. 12 p. 119).

Die von Schultzen nach seinen Versuchen mit Sarkosin gewonnene, Anschauung von der Existenz der Carbaminsäure im Organismus findet durch die Beobachtung am Taurin vollkommene Bestätigung. — Auch normaler Harn scheint Taurocarbaminsäure in sehr geringen Quantitäten zu enthalten.

Die Harnbestandtheile bei Morb. Addisonii. J. Rosenstirn*) fand in zwei Fällen von Bronzekrankheit eine erhebliche Verminderung des Harnstoffs, der Harnsäure, des Chlors und der Phosphorsäure, nicht aber der Schwefelsäure. Bemerkenswerth war ferner der Reichthum des Harns an Indican. Letzteres wurde nach Jaffé's Methode bestimmt, nur mit der Modification, dass zu der mit Salzsäure versetzten Indicanlösung Chlorwasser anstatt Chlorkalklösung gethan wurde. In je 3 Bestimmungen fand der Verf. im Mittel 64,5 Milligrm. entsprechend 75,3 Milligrm. Indigo auf 1000 CC. Harn, also das 10—12fache des von Jaffé als normal gefundenen Gehalts.

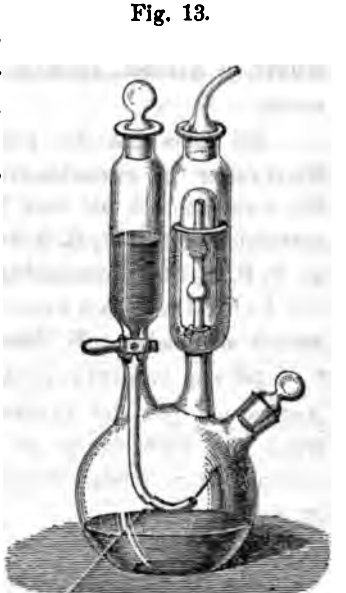
Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs. Boymond**) empfiehlt zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs die Zersetzung desselben durch das Millon'sche Reagens, und Wägen der entweichenden Gase in dem bekannten Kohlensäure-Apparat von Fresenius und Will.

*) Archiv f. patholog. Anatom. Bd. 86 p. 27.

**) Annal. de Chimie et de Physique 4me Série T. XXIX p. 351.

Schon vor 20 Jahren wurde von mir dieselbe Methode beschrieben. *) Ich empfahl eine Lösung von 125 Grm. Quecksilber in 168 Grm. Salpetersäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser; Boymond löst 125 Grm. Quecksilber in 170 Grm. Salpetersäure und verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser. Ich fand durch meine Versuche den Quotienten, 0,834, mit welchem der Gewichtsverlust des Apparats zu multipliciren ist, um die Menge des Harnstoffs zu finden; Boymond benutzt den Quotienten 0,8333. Zum Trocknen der Gase verwendet Boymond eine frisch bereitete Mischung von fein gepulvertem Eisenvitriol mit reiner concentrirter Schwefelsäure, offenbar zum Zwecke etwa entweichende Dämpfe von salpetriger Säure etc. zurückzuhalten. Es ist dieses ein Vorzug seiner Methode und ebenso scheint mir der von ihm benutzte Geissler'sche Apparat manche Vorzüge zu haben, weshalb ich nebenstehend (in Fig. 13) die Abbildung desselben mittheile.

Fig. 13.



Im Uebrigen enthält die Abhandlung nichts Neues. Ueber die Zersetzung der Harnstoffe durch salpetrige Säure vergleiche diese Zeitschrift Bd. 10. p. 226.

Zur Harnstoffbestimmung nach Liebig. J. Nowak**) theilt als Resultate seiner Versuche mit:

1) Der beim Titriren von Harnstofflösungen mit salpetersauren Quecksilberoxydlösungen entstehende Niederschlag enthält nur einen Theil des in der zu titrirenden Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffs. (Eine längst bekannte Thatsache N.) Dieser Niederschlag ist nicht eine Verbindung von einem Aeq. salpeters. Harnstoff mit 4 Aeq. Quecksilberoxyd, sondern die Menge Quecksilberoxyd ist eine kleinere.

---

*) Archiv d. Pharm. 1853. April. p. 22.

**) Chem. Centralbl. 1873. p. 154.

2) Die grössere Menge des in der zu titrirenden Lösung vorhandenen Harnstoffs findet sich, an 4 Aeq. Quecksilberoxyd gebunden, in der Lösung.

3) Der zur Erlangung der Endreaction mit Sodalösung erforderliche Ueberschuss an freiem Quecksilberoxyd beträgt 1,15 Milligrm. pro CC.

Ueber quantitative Jodbestimmung im Urin. Nach Untersuchungen von Hilger*) gibt die bekannte Methode zur quantitativen Bestimmung des Jods im Urin von Kersting constant zu geringe Resultate.

Als zweckmässige und einfache Methode der quantitativen Jodbestimmung empfiehlt sich nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen die folgende:

40 CC. des jodhaltigen Harnes werden mit 20 CC. der Barytmischung (bei Harnstoffbestimmungen verwandt) versetzt zur Abscheidung der Phosphate und der Schwefelsäure, hierauf filtrirt, das Filtrat stark angesäuert mittelst Salzsäure, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und hierauf mittelst titrirter Palladiumchlorürlösung die Jodmenge festgestellt.

Als Titrirflüssigkeit wurde eine Chlorpalladiumlösung verwandt, von welcher 10 CC. 0,0119 Jod entsprachen. Die Titerstellung der Palladiumlösung geschah mittelst einer Jodkaliumlösung, von welcher 1 CC. 1 Milligramm Jod anzeigt, bereitet durch Auflösen von 1,308 Grm. geglühtem reinem Jodkalium**) in einem Liter Wasser.

Die Titration selbst gelingt sehr sicher und rasch, wenn man 10 oder 20 CC. Palladiumlösung abmisst, in einem Kolben mit eingeschliffenem Stösel im Wasserbade erhitzt und von dem, wie oben angegeben, vorbereiteten Harne so lange zusetzt, bis alles Palladium als Palladiumjodür gefällt ist. Heftiges Umschütteln der Mischung beschleunigt sehr die Abscheidung; kleine Proben, von Zeit zu Zeit abfiltrirt, mit einigen Tropfen Harnes versetzt, zeigen beim Erhitzen bei einer stattfindenden neuen Trübung oder beim Klarbleiben, ob die Reaction beendigt ist oder nicht.

Die zahlreichen Proben, welche angestellt wurden, liessen erkennen, dass das Ende der Reaction mit dem Momente zusammenfällt, bei welchem die Abscheidung des Jodpalladiums in deutlichen Flocken beginnt, wenn die Flüssigkeit stets im Sieden erhalten wird.

---

*) Aus d. Sitzungsberichten der physic.-med. Societät zu Erlangen 1873.

**) Beim Glühen von Jodkalium bildet sich etwas jodsaures Kali, siehe d. Zeitschr. 9, 362 (N.).

So umständlich und zeitraubend diese Filtration erscheint, so schnell überzeugt man sich in der Praxis, dass mit grosser Sicherheit und rasch bei einiger Uebung gute Resultate erhalten werden. —

Es bedarf daher bei Anwendung dieser Methode nur der Beseitigung der Schwefelsäure und Phosphorsäure aus dem Harne, welche sich, wovon sich Hilger wiederholt überzeugte, sofort mit dem Palladiumchlorür umsetzen und in Folge dessen die Resultate ungenau machen. Die Gegenwart der übrigen organischen und anorganischen Normalbestandtheile des Harnes ist ohne allen Einfluss.

Zum Schlusse seien eine Anzahl der Versuche mit ihren Resultaten mitgetheilt, welche die Brauchbarkeit der Methode am besten documentiren.

I. Versuche mit einem normalen Harne, dem Jodkalium zugesetzt wurde, so dass er einen Procentgehalt von 0,04 KJ zeigte = 0,0305 Jod.

10 CC. Palladiumchlorürlösung bedurften

a) 38,8 CC. Harn
b) 38,5 CC «
c) 39,1 CC «

im Mitttel = 38,8 CC.

10 CC Palladiumchlorürlösung = 0,0119 Jod,

mithin wurde gefunden durch die drei Versuche 0,0306 Jod anstatt 0,0305 Jod.

II. Versuche mit einem Harne, dem Jodkalium, 0,0308 auf 100 CC., zugesetzt war.

Hier wurden folgende Werthe erhalten:

1. Versuch = 0,0310 % Jod,
2. « = 0,0309 % «
3. « = 0,0309 % «
4. « = 0,0307 % «

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie. Als förderliche Methode zur Zerstörung der organischen Substanz in den auf Metall zu untersuchenden

Massen empfiehlt F. Selmi *) die folgende: Man verflüssigt die zu untersuchenden organischen Stoffe durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, versetzt dann mit überschüssigem kohlensaurem Natron und trocknet die Masse in einer Schale ein. Der trockne Rückstand wird in einem beschlagenen langhalsigen Kolben im Sandbade bis zum Glühen erhitzt. Die organische Substanz verbrennt leicht auf Kosten des Sauerstoffs des sich reducirenden Sulfats und die geschmolzene Masse enthält die Metalle zum Theil als unlösliche, zum Theil als in dem Schwefelnatrium lösliche Schwefelmetalle. Schwefelquecksilber sublimirt in den Hals des Kolbens. Die Operation erfordert etwa 2 Stunden.

Selmi erhielt einigemal bei der Behandlung sowohl von gefaulten als auch von frischen Eingeweiden, nach dem von Otto modificirten Verfahren von Stas zur Auffindung der Alkaloide, eine Substanz, die sich gegen jodirtes Jodkalium, Goldchlorid, Platinchlorid, Nessler'sches Reagens, Phosphormolybdänsäure etc. wie ein Alkaloid verhielt und leicht zu Irrungen Veranlassung geben könnte. Ausgezeichnet ist dieser Körper durch stark reducirende Eigenschaften und durch eine violette Reaction mit warmer Schwefelsäure. Diese Reactionen rühren weder von Tyrosin, noch von Leucin, Glykocoll, Kreatin oder Kreatinin her. Mit der weiteren Untersuchung dieser Substanz ist Selmi noch beschäftigt.

Ueber ein neues Reagens auf Blut und dessen Verwendung in der forensischen Chemie. F. L. Sonnenschein **) hat gefunden, dass eine gesättigte Lösung von wolframsaurem Natron, die mit Essigsäure oder auch concentrirter Phosphorsäure stark angesäuert ist, in selbst höchst verdünnten Lösungen von Albumin, Caseïn, Blutserum und Leim voluminöse Niederschläge erzeugt, die beim Erwärmen ausserordentlich an Volum abnehmen und dann eine weiche, fadenziehende klebrige Masse bilden, die nach dem Erkalten zu einem festen zerreiblichen Körper erstarrt. In schwach angesäuertem Wasser ist diese Verbindung unlöslich, jedoch, namentlich beim Erwärmen, löslich in allen alkalischen Flüssigkeiten. Genannte Lösung ist mithin ein sehr gutes Reagens für alle zu den Proteinsubstanzen gehörenden Körper, welches an Empfindlichkeit dem Millon'schen Reagens nicht allein gleichkommt, sondern dasselbe noch übertrifft. — Eine verdünnte und filtrirte Blutlösung giebt

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft Bd. 6, pag. 141.

**) Vierteljahresschrift f. gerichtl. Medicin Bd. 17, pag. 263.

mit diesem Reagens einen voluminösen, röthlich-braunen Niederschlag, welcher sich durch Kochen zu Klumpen von geringem Volum zusammenballt. In Ammon etc. löst sich der Niederschlag, in nicht stark getrocknetem Zustande, leicht auf und bildet eine rothe, dichroisirende Lösung von intensiverer Färbung, als eine demselben entsprechende Menge reines Blut mit Ammon geben würde. Zusatz von Säure bringt die Verbindung wieder zur Ausscheidung. Molybdänsäure verhält sich ähnlich. In forensischen Fällen kann man von dem Reagens Gebrauch machen. Hierbei gereicht der Umstand zum Vortheil, dass man eine sehr verdünnte Blutlösung zum Fällen verwenden kann. Filtrirt man darauf den Niederschlag ab und behandelt denselben nach dem Auswaschen mit Ammon, so erhält man noch eine deutlich gefärbte Lösung, auch wenn der ursprüngliche Blutauszug so wenig gefärbt war, dass derselbe durch das Spectroskop nicht mehr erkannt werden konnte. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure ist es erforderlich, den Niederschlag vor der Behandlung mit Ammon vollständig auszuwaschen, weil sonst weisse Niederschläge von phosphorwolframsaurem Ammon entstehen, welche die Deutlichkeit der Reaction beeinträchtigen. — Uebersteigt die zum Trocknen des Niederschlags angewandte Temperatur nicht 105° C., so bleibt er sehr leicht löslich in Ammon. Man kann auf diese Weise Blut-Niederschläge beliebig conserviren, welche dann, zur gelegenen Zeit in Ammon gelöst, zunächst durch die charakteristische grün-roth dichroisirende Färbung erkannt werden können. Fällt man darauf wieder durch eine Säure, so hat man Material zu den übrigen Reactionen, die auf den Nachweis des Stickstoffs durch die Cyanbildung und andererseits auf den Nachweis von Eisen basirt sind. — Ob der Niederschlag zur Erzeugung der Häminkrystalle geeignet ist, darüber macht Verfasser keine Mittheilungen ebensowenig über das Spectralverhalten der ammoniakalischen Lösung. (N.)

Zur Auffindung des Digitalins und Atropins. H. Brunner *) macht auf die Schwierigkeiten aufmerksam, welche der sichere Nachweis des Digitalins in gerichtlichen Fällen hat. Arbeitet man nach Stas Methode, so wird der grösste Theil des Digitalins als harziger Rückstand aus der sauren ätherischen Lösung erhalten, während der geringere Theil in die alkalische Aetherlösung übergeht. Aus letzterer abgeschieden ist es vom Delphinin nicht zu unterscheiden, welches beim Verdampfen mit

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft Bd. 6, pag. 96.

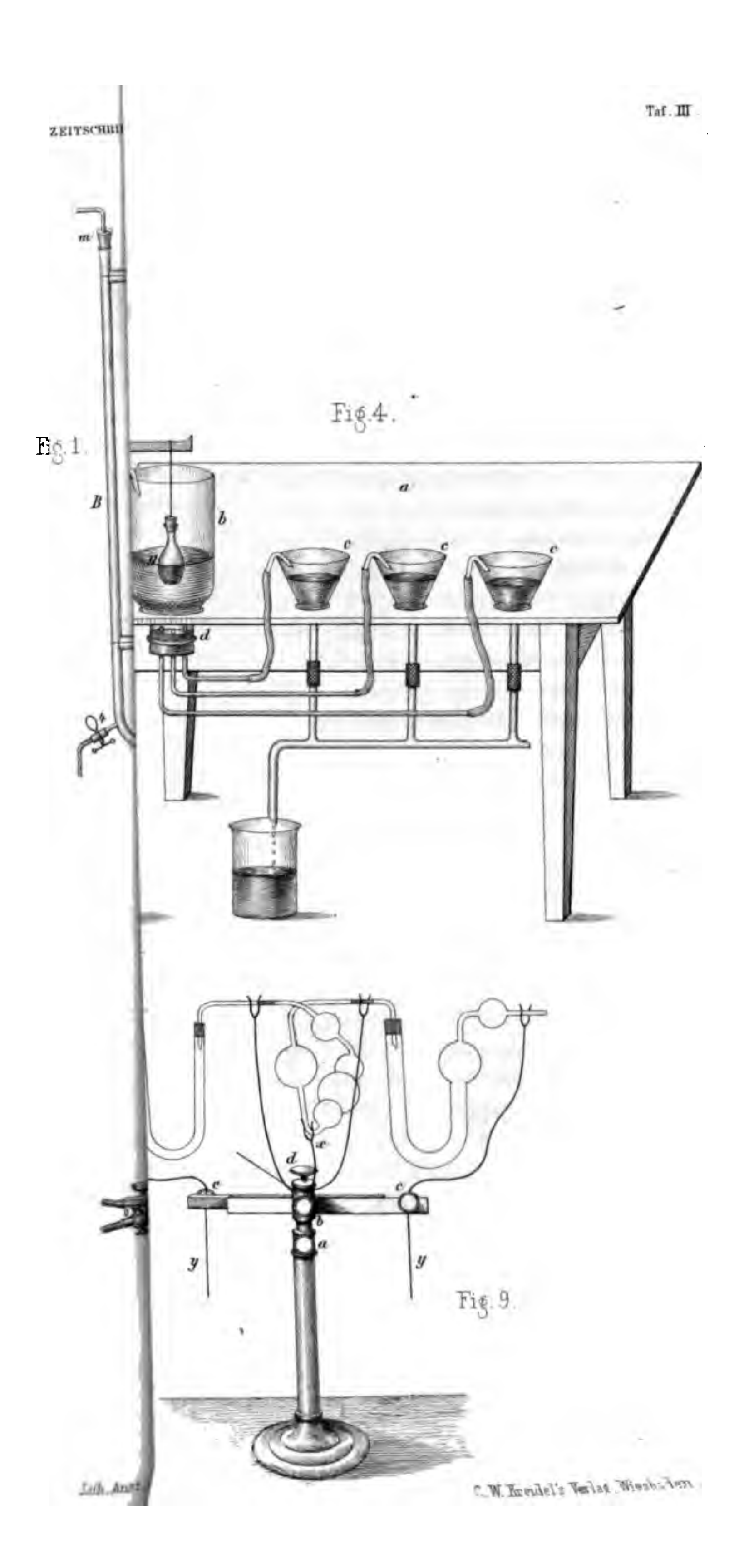
Phosphorsäure und auch beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Bromwasser dieselben Farbenreactionen wie Digitalin gibt. Dieser Umstand wird noch weiter dadurch erschwert, dass das Aconitin ebenfalls die Phosphorsäurereaction mit dem Delphinin und Digitalin theilt. Man ist daher bei letzterem auf den sauren Aetherauszug beschränkt, aus welchem es aber nur in seltenen Fällen glückt, die wichtigste Reaction (Rothfärbung mit Bromwasser und $H_2S\Theta_4$) zu erhalten.

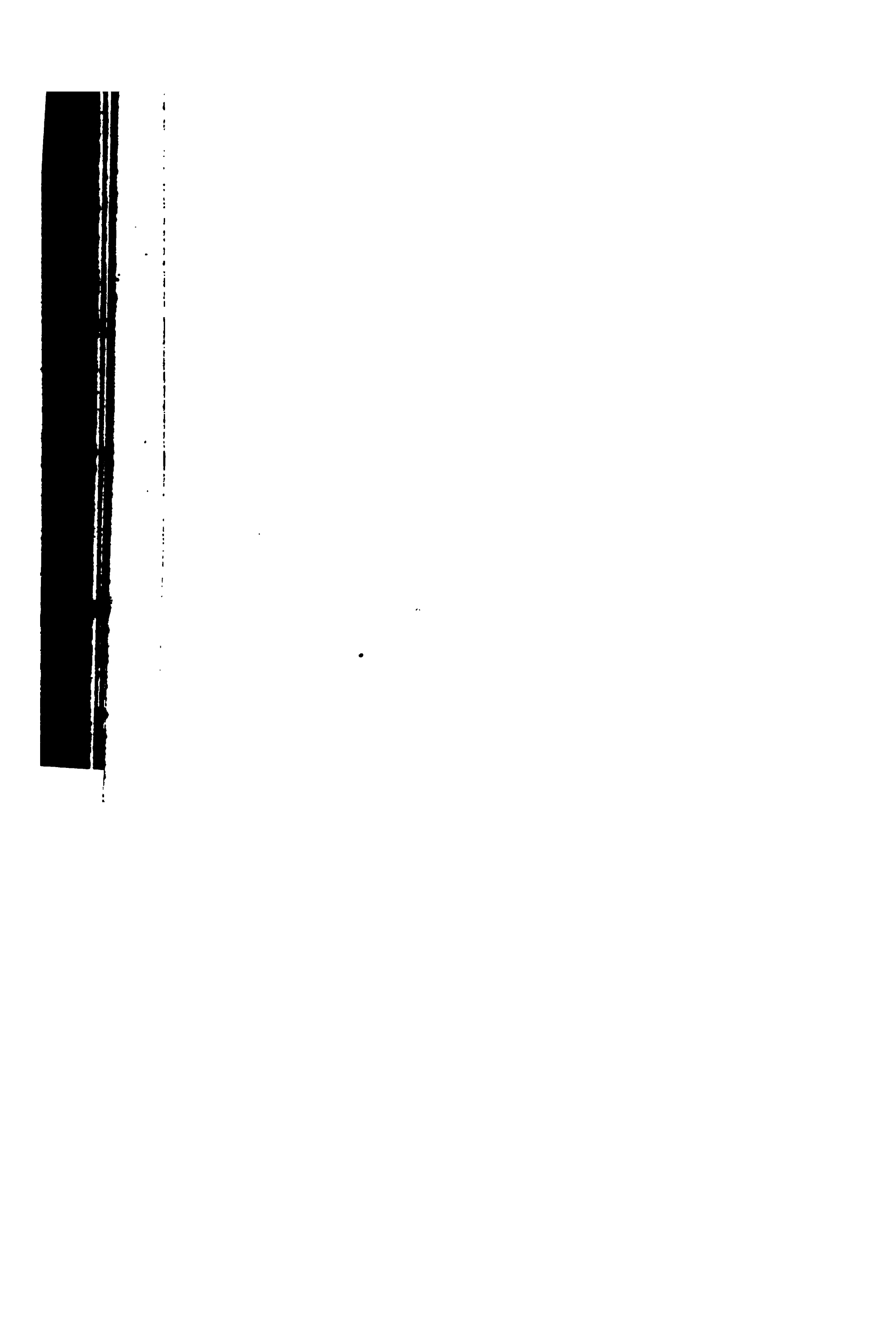
Von dem Gedanken ausgehend, dass das Digitalin ein Glykosid ist, versuchte Brunner die Pettenkofer'sche Gallenreaction als Reaction auf Digitalin anzuwenden und zwar mit günstigem Erfolg. Die geringste Spur Digitalin in Wasser gelöst, mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Galle versetzt, gibt nach dem Zufügen von concentrirter $H_2S\Theta_4$, bis zur Temperatur von 70° C., eine prächtig rothe Färbung. Operirt man so, dass die Schwefelsäure sich nicht mit der wässerigen Lösung mischt, so erhält man Anfangs eine rothe Zone, die sich allmählich über die ganze Lösung verbreitet. Nach den von Brunner mitgetheilten Versuchen hat diese Reaction einen hohen Grad von Empfindlichkeit, obgleich alle Glykoside wahrscheinlich dieselbe Reaction geben. Brunner prüfte bis jetzt Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Quercitrin, Aesculin und Glycyrrhizin, alle gaben die Pettenkofer'sche Reaction in fast gleicher Schärfe wie das Digitalin.

Wichtig ist noch das Verhalten anderer hier in Frage kommender Stoffe gegenüber der genannten Reaction. Dem Rückstande aus saurem Aether könnten Spuren von Milchsäure und Weinsäure beigemengt sein; beide geben die Gallenreaction nicht. Ferner werden aus der sauren Lösung neben Digitalin noch Colchicin, Spuren von Atropin und Pikrotoxin erhalten, die aber alle drei die Pettenkofer'sche Reaction nicht geben. Auch unterscheidet sich durch dieses Verhalten das Digitalin vom Delphinin und Aconitin, sowie von allen Alkaloiden, die B. prüfte, mit Ausnahme natürlich derjenigen, welche wie z. B. das Narcotin sich allein schon mit $H_2S\Theta_4$ roth färben.

Nach weiteren Versuchen Brunner's tritt der für das Atropin so charakteristische Blumenduft unfehlbar ein, wenn man auf einige Krystalle Chromsäure in einer kleinen Porzellanschale etwas Atropin bringt und nur gelinde so lange erwärmt, bis die Chromsäure durch beginnende Reduction grüne Farbe annimmt.




m
Fig. 1.
B
Fig. 4.
a
b
c
c
c
d
Fig. 9.
d
b
a
c
c
y
y



Methode zur Bestimmung des Anthracens.

Mitgetheilt aus dem analytischen Laboratorium der Herren Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

von

Dr. E. Luck.

Das Product der trockenen Destillation der Steinkohlen, beziehungsweise der Rectification des Steinkohlentheers, das unter dem Namen Anthracen in den Handel gebracht wird, ist in der Regel von so wechselnder Zusammensetzung und Reinheit, dass der thatsächliche Werth desselben für den Alizarinfabrikanten in jedem einzelnen Falle erst ermittelt werden muss.

Leider geben jedoch die physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Farbe und krystallinische Beschaffenheit kein sicheres Kriterium für die Reinheit der Handelswaare ab, da z. B. Gemenge von höher schmelzbaren Körpern mit solchen von leichterer Schmelzbarkeit den Schmelzpunkt des reinen Anthracens (213^0 C.) haben können. Ebensowenig lässt sich, bei aufmerksamer Vergleichung der Löslichkeitsverhältnisse des Anthracens und der es begleitenden Körper von ähnlicher Beschaffenheit in verschiedenen Lösungsmitteln, eine quantitative Reindarstellung und directe Wägung des Anthracens ausführbar finden, indem von den zu diesem Behufe angewandten Flüssigkeiten (Weingeist, Schwefelkohlenstoff, Petroleumaether) einestheils immer etwas Anthracen gelöst wird, während andererseits bei dem zu wägenden Anthracen ein grosser Theil der Verunreinigungen zurückbleibt. Es wird daher bei derartigen Methoden der Gehalt viel zu hoch gefunden.

In Folge der Wichtigkeit, welche eine richtige, sichere und leicht ausführbare Methode der Werthbestimmung der käuflichen Anthracene für die Alizarinfabrikation hat, habe ich im Auftrage der Herren Meister, Lucius & Brüning in Höchst Versuche ausgeführt, um eine solche

Methode zu ermitteln und theile weiter unten die erlangten Resultate mit.

Von allen Körpern, die von dem Anthracen abstammen, ist das Anthrachinon derjenige, welcher sich am leichtesten rein erhalten und aus dessen bekannter Menge, Zusammensetzung und Enstehungsweise sich das Anthracen berechnen lässt. In der That ist dieser Weg schon versucht worden. Er führte aber deshalb nicht zu befriedigenden Resultaten, weil die Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, nicht die richtigen waren. Meine Bemühungen gingen daher zunächst dahin, die Grundlagen für eine zufriedenstellende Methode festzustellen und die Bedingungen der Ausführung zu ermitteln.

Bekanntlich entsteht durch oxydirende Einwirkung von Chromsäure aus dem Anthracen Anthrachinon, und zwar am Leichtesten, wenn das Anthracen in Eisessig gelöst ist. Beim Erkalten scheidet sich das Anthrachinon aus der Lösung in dünnen gelben Nadeln zum Theil ab, der gelöste Rest kann durch Wasserzusatz fast vollständig gefällt werden. Von den Eigenschaften des Anthrachinons hebe ich seine Unlöslichkeit in kochendem Wasser und in alkalischen Flüssigkeiten, namentlich aber seine stabile Zusammensetzung und Widerstandsfähigkeit gegen selbst sehr kräftige Oxydationsmittel hervor.

Die Kohlenwasserstoffe, welche das Anthracen begleiten, wie z. B. Phenandren, Chrysen etc., geben bei Oxydation durch Chromsäure zwar ebenfalls „Chinone“ aber dieselben werden bei fortgesetzter Oxydation zu Säuren oxydirt (Diphensäure oder Phtalsäure), welche durch ihre Löslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten entfernt werden können.

Naphtalin und viele andere Producte der trockenen Destillation der Steinkohlen werden durch Chromsäure ebenfalls in Säuren umgewandelt und sogar Paraffin wird vollständig oxydirt, indem es hierbei in Cerotinsäure übergehen soll. Es lag daher der Gedanke nahe, das zu untersuchende Anthracen in essigsaurer Lösung so lange mit Chromsäure zu oxydiren, bis nicht nur alles Anthracen in Anthrachinon übrgeegangen, sondern die sämmtlichen Beimengungen zerstört, beziehungsweise zum Theil in Verbindungen übergeführt seien, die sich in alkalischen Flüssigkeiten lösen und sich so wegschaffen lassen.

Es schien mir nothwendig, um eine sichere Grundlage für diese Methode zu gewinnen, zunächst nachstehende Fragen durch Vorversuche zu beantworten:

1) Geht die Oxydation des Anthracens durch Chromsäure unter geeigneten Verhältnissen so glatt vor sich, dass man die theoretische Ausbeute erhält?

2) Widersteht das gebildete Anthrachinon unter den Umständen, wie sie bei der unten zu beschreibenden Methode vorliegen, der weiteren Einwirkung der Chromsäure, wird also einmal gebildetes Antrachinon nicht wieder zerstört?

3) Wird Chrysen bei hinreichender Behandlung mit Chromsäure wirklich schliesslich zu Phtalsäure oder solchen Substanzen oxydirt, die sich in Alkalien lösen?

4) Wie verhalten sich unter gleichen Umständen die Paraffine?

Die deshalb ausgeführten Versuche ergaben:

Zu Frage 1. 0,7123 Grm. reinstes krystallisirtes Anthracen gaben: 0,8275 Grm. Anthrachinon bei der Oxydation in essigsaurer Lösung. Es wurden demnach 99,42 % Anthracen wiedergefunden.

Zu Frage 2. 0,447 Grm. vollkommen reines Antrachinon wurden in Eisessig gelöst und mit 3 Grm. Chromsäure 2 Stunden lang bei Siedetemperatur erhalten. Das nach dem Verdünnen mit Wasser wiedererhaltene Chinon wog 0,446 Grm.

Zu Frage 3. 0,634 Grm. reines bei 248° C. schmelzendes Chrysen wurden in essigsaurer Lösung so lange mit Chromsäure gekocht, bis die Einwirkung beendet schien. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abfiltrirt. Es blieb auf dem Filter eine geringe Menge eines orangerothen Pulvers, welches sich in warmer sehr verdünnter Kalilauge leicht löste.

Zu Frage 4. 0,542 Grm. Paraffin in gleicher Weise oxydirt, gaben ganz gleiches Resultat; man erhielt eine Spur orangerothes Pulver, das sich in Alkali leicht löste.

Aus 1 und 2 geht mit Sicherheit hervor, dass eine gewisse Menge Anthracen durch Oxydation eine bestimmte Menge Anthrachinon liefert, welche der Theorie entspricht und durch einen Ueberschuss von Chromsäure nicht alterirt wird, und aus 3 und 4, dass diejenigen Körper, welche das Anthracen begleiten, oder zu seiner Verfälschung benützt werden könnten, bei hinreichend lange fortgesetzter Oxydation zu in Wasser oder alkalischen Flüssigkeiten löslichen Substanzen oxydirt werden, und daher die Bestimmung des Anthrachinons nicht beeinträchtigen.

Auf Grund dieser Ermittlungen bin ich zu nachstehender Methode der Anthracenbestimmung gelangt, und glaube dieselbe in jeder Bezie-

hung empfehlen zu können. Dieselbe hat sich seit ihrer Einführung im Laboratorium der hiesigen Alizarinfabrik trefflich bewährt.

Man übergiesst in einem etwa 250—300 CC. fassenden Kochfläschchen etwa 1 Grm. der zu untersuchenden Probe mit 45 CC. Eisessig und erhitzt zum schwachen Kochen. Man trägt nun in die klare oder von Unlöslichem durch Filtration befreite Flüssigkeit eine Lösung von 10 Grm. krystallisirter Chromsäure in 5 CC. Wasser und 5 CC. Eisessig nach und nach ein, so dass die Flüssigkeit stets in schwachem Kochen bleibt, und zwischen dem Eintragen des Oxydationsmittels Pausen von 5—10 Minuten sind. Man hat sorgfältig darauf zu achten, dass namentlich anfangs die Chromsäure nur in kleinen Quantitäten eingetragen wird und dass vor neuem Zusatze derselben das Verschwinden der etwa eingetretenen Trübung abgewartet werde. Man fährt auf diese Weise fort, bis die Flüssigkeit auch nach längerem schwachen Kochen eine deutlich gelbgrüne Färbung angenommen hat, d. h. überschüssige Chromsäure vorhanden ist.*)

Man misst nun 150 CC. Wasser ab und setzt davon unter Umschwenken zur Flüssigkeit zunächst etwa 20—30 CC., lässt $^1/_4$ Stunde stehen und fügt nach und nach unter Umrühren den Rest des Wassers zu. Nach etwas längerem Stehen in der Kälte, kann man das gebildete Anthrachinon auf einem ungewogenen Filter von glattem nicht wolligem Papier sammeln, und mit Wasser auswaschen. Bei richtigem Gang der Operation, und bei in hinreichender Menge angewandter Chromsäure, wird das Oxydationsproduct schön krystallinisch und hellgelb von Farbe sein.

In diesem Falle wäscht man es mit einer kochenden, sehr verdünnten Kalilauge aus bis diese sich nicht mehr färbt, wäscht wieder mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, digerirt dann zur Entfernung geringer Spuren von schwefelsaurem Bleioxyd, welches von der Chromsäure herrührt, in der Wärme mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammon, wäscht schliesslich vollständig mit Wasser aus, trocknet das Filter mit dem Anthrachinon bei 100° C. bis zu constantem Gewicht, und wägt. Darauf entfernt man schnell das Chinon mittelst Spatelchen und Haarpinsel vom Filter, wägt letz-

*) Man kann sich leicht von dem Vorhandensein freier Chromsäure dadurch vergewissern, dass man mit einem Glasstabe einen Tropfen auf ein blankes Silberstück bringt und nach 1—2 Minuten abspritzt.. Chromsäure hinterlässt einen rothen Flecken.

teres für sich zurück, und erfährt auf diese Weise das Nettogewicht des Chinons.

Bevor man aus Letzterem das Anthracen berechnen kann, muss noch eine Correction angebracht werden, die sich auf die Löslichkeit des Anthrachinons in 25procentiger Essigsäure gründet. Wenn man genau die Verhältnisse einhält, wie sie oben angegeben sind, so scheidet sich das Anthrachinon aus einer Flüssigkeit aus, welche 50 CC. Essigsäure und 150 CC. Wasser enthält. Diese Flüssigkeit wird mit Anthrachinon gesättigt sein. Nach meinen directen Versuchen enthält sie 10 Milligramme Chinon in Lösung und dieses Gewicht muss daher zu dem direct durch die Wage bestimmten Anthrachinon zuaddirt werden:

Man habe z. B. gewogen .	0,750 Grm.	Anthrachinon.
Hierzu Correction . . .	0.010 Grm.	Anthrachinon.
Gesammt-Chinon	0,760 Grm.	

Durch Multiplication des Chinongewichtes mit dem Coefficienten 0,856 erhält man das Gewicht des entsprechenden Anthracens.

Ich füge dem obigen Gange der Analyse noch einige Zusätze bei.

Die käuflichen Anthracene enthalten öfters Sand oder andere in Essigsäure nicht lösliche unorganische Körper.

Wenn demnach dieser Fall vorliegt, muss vor der Oxydation die kochende Lösung des Anthracens filtrirt und das Filterchen mit Essigsäure ausgewaschen werden. Man bediene sich dazu eines möglichst kleinen Papierfilters oder Asbestfilterröhrchens. Anstatt die Anthracenlösung zu filtriren, kann man auch den Sand etc., welcher dem erhaltenen Chinon beigemengt sein würde, durch schliessliches Einäschern desselben im Platintiegel bestimmen.

Die oxydirende Behandlung der essigsauren Anthracenlösung geschieht am besten am Rückflusskühler, oder so, dass man das Kölbchen mittelst eines Gummistopfens verschliesst, durch welchen eine 2—3 Fuss lange an beiden Enden offene Glasröhre geht, welche dann als Rückflusskühler wirkt.

Bei dem Eintragen der Chromsäure in die Anthracenlösung, bildet sich leicht eine pulvrige Ausscheidung, die auf einer falschen Richtung der Oxydation beruht, und zwar 1) wenn die Flüssigkeit nicht bis zu schwachem Sieden erhitzt wird, 2) wenn die Chromsäure im Anfang in zu grossen Quantitäten zugesetzt wird, und 3) wenn dem Anthracen viele Verunreinigungen beigemengt sind. Je reiner daher die zu untersuchende Probe ist, desto leichter und glatter erfolgt die Oxydation. Nach Beendi-

gung derselben muss die Flüssigkeit, abgesehen von Spuren von schwefelsaurem Bleioxyd und etwa auskrystallisirten glänzenden Nadeln von Chinon in der Wärme klar sein. Braune, amorphe, pulvrige und körnige Ausscheidungen verrathen eine unrichtige Operation, und solche Analysen werden am besten cassirt. Solange noch kein Wasser zugesetzt worden, kann man auch in diesem Falle durch nochmaliges Kochen mit neuer Chromsäure nachhelfen. Wie schon oben gesagt, muss das nach Wasserzusatz gesammelte und mit Wasser ausgewaschene Anthrachinon hellgelb und krystallinisch sein. Nur in diesem Falle ist es gestattet sein Gewicht zu bestimmen. Ist es dagegen orangegelb bis bräunlich und mit amorphen pulvrigen Partikelchen durchsetzt, und lassen sich diese Verunreinigungen durch Auswaschen mit kochender sehr verdünnter Kalilauge nicht entfernen, so ist es am besten das unreine Chinon mit Essigsäure und etwas Chromsäure nochmals zu kochen und dann durch langsamen Wasserzusatz nach dem Erkalten das Chinon wieder abzuscheiden etc. In diesem Falle vergesse man nicht, dass dann proportional der hierzu verwendeten Essigsäure und dem Wasser eine zweite Correction für die kleine Chinonmenge angebracht werden muss, welche bei dieser Reinigung in Lösung bleibt.

Was die Menge von Chromsäure betrifft, welche für circa 1 Grm. Anthracenprobe erfordert wird, so lässt sich diese Frage nur dahin beantworten, dass für 1 Grm. reines Anthracen 2,5 bis 3 Grm. genügen, dass man aber um so mehr Oxydationsmittel gebraucht, je unreiner die Probe ist. In der Regel werden die angegebenen 10 Grm. hinreichend sein, in einzelnen Fällen können jedoch bis zu 15 Grm. nöthig werden.

Die Zeitdauer der Oxydation beträgt bei reinen Anthracenen kaum $^1/_2$ bei unreineren 2 Stunden und mehr.

Es ist nicht statthaft, bei der Gewichtsbestimmung des Chinons dasselbe auf einem vorher gewogenen Filter zu sammeln, und nach dem Trocknen und Wägen des Chinons dieses Filtergewicht in Abzug zu bringen, weil beim Filtriren einer 25% Essigsäure und geringe Mengen Chromsäure enthaltenden Flüssigkeit eine beträchtliche Menge von Papiersubstanz in Lösung geht. Es ist klar, dass dann scheinbar ebensoviel Chinon weniger gefunden würde, als Papiersubstanz gelöst worden ist, wenn man das ursprüngliche Filtergewicht in Abzug bringen würde.

Die vorstehend entwickelte Methode ist bei allen Sorten käuflichen

Anthracens anwendbar, und selbst bei ganz schmieriger Waare von 16% Gehalt habe ich noch gute Resultate erhalten. Doch ist zu empfehlen bei sehr unreinen und breiigen Proben die flüssigen Beimengungen von einer Quantität von 30—40 Grm. durch wiederholtes Pressen zwischen Löschpapier möglichst zu entfernen, den Presskuchen zu wägen, zu zerreiben und hiervon 1 Grm. zur Analyse zu verwenden. Man kann dann das Resultat auf die Substanz in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit umrechnen.

Man hat seither zur Werthbestimmung der Anthracene, nach dem Pressen zwischen Papier, noch eine Behandlung mit einer bestimmten Menge kochenden Spiritus, dann ein Auswaschen mit kaltem Spiritus angewendet und zunächst den getrockneten Auswaschrückstand als „spiritusgereinigtes" Anthracen gewogen.

Unterwirft man dieses mit Weingeist gereinigte Anthracen der Analyse nach der Chinonmethode, so geht zwar die Operation ziemlich leicht von Statten, allein es muss hervorgehoben werden, dass bei der Behandlung der Rohanthracene mit Spiritus kleine Mengen Anthracen in Lösung gehen, demnach nicht im Auslaugerückstand bestimmt werden können.

Eine Probe von schmierigem Rohanthracen lieferte mir direct nach meiner Methode analysirt 16,20 %, — dagegen wenn sie vorher der Spiritusbehandlung unterworfen wurde, nur 14,80% Anthracen.

Es waren demnach in diesem Falle durch den Weingeist 1,4% gelöst worden. Im Interesse der richtigen Bestimmung des Anthracengehaltes würde es daher liegen, die Behandlung mit Weingeist zu unterlassen.

Ich habe bei meinen obigen Angaben die Quantitäten in der Art gewählt, dass dieselben keine Unbequemlichkeiten beim Arbeiten und Wägen hervortreten lassen. Ich setzte Uebung in chemischer Analyse und genaue Wagen voraus. Es liegt natürlich in der Methode kein Hinderniss, dieselbe in dieser Beziehung ungünstigeren Bedingungen anzupassen, d. h. mit grösseren Quantitäten zu arbeiten, in welchem Falle die angegebenen Quantitäten, sowie natürlich auch die Correction mit 2, mit 3 oder allgemein mit n zu multipliciren sind.

Auch den geringen Anthracengehalt in Pech und Theer kann man auf diese Weise bestimmen, zu welchem Zwecke jedoch eine grössere Menge (8—10 Grm.) Substanz der Analyse unterworfen werden müssen. Doch muss man die Modification eintreten lassen, dass man das Pech oder den Theer mit dem zweifachen Volum feinen Quarzsandes zerreibt und dann mit kochender Essigsäure erschöpft. Die Lösung filtrirt man

von dem ungelösten Asphalt, Kohle etc. ab, destillirt aus einem Kölbchen soviel von der Essigsäure ab, dass noch 50 CC. Flüssigkeit vorhanden sind und oxydirt wie oben angegeben. Man braucht jedoch hierzu eine grosse Menge Chromsäure. Zu 7 Grm. Pech circa 35 Grm. der Letzteren. Ich fand in schwarzem Pech 0,34 %, in Steinkohlentheer 0,59 % Anthracen.

Man hat versucht bei der Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon, die Operation in wässeriger Lösung und mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure auszuführen. Ich habe aber gefunden, dass in diesem Falle der Process nicht ganz vollständig verläuft, offenbar weil jedes Partikelchen von Anthracen sich mit einer Schicht von in wässeriger Flüssigkeit unlöslichem Antrachinon überzieht, wodurch die vollständige Oxydation sehr erschwert wird. Noch unvollständiger ist die Oxydation der Verunreinigungen in wässeriger Flüssigkeit, so dass selbst nach tagelanger Einwirkung nicht entfernt daran zu denken ist, in diesem Falle ein reines Chinon zu erhalten.

Weitere Versuche mit chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Eisessig ergaben ebenfalls kein ganz befriedigendes Resultat, und zwar in diesem Falle deshalb, weil chromsaures Kali mit Schwefelsäure und Eisessig behandelt keine vollständige Lösung und Zersetzung gibt. Dieselbe findet erst bei Zusatz einer gewissen Wassermenge statt, und dann tritt wieder die Unlöslichkeit des gebildeten Chinons in der Flüssigkeit störend in den Weg.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der Albuminate.

Von

Dr. U. Kreusler.

Die Zulässigkeit der Will-Varrentrapp'schen Methode für die Bestimmung des Stickstoffs im Fleisch ist von Seegen und Nowak schon vor einiger Zeit bestritten worden.*) Die Versuche der genannten Forscher führten zu dem Resultate, «dass die Verbrennung mit Natronkalk stets weniger Stickstoff liefere, als die Verbrennung mit Kupfer-

*) Ueber den Stickstoff des Fleisches, Sitzungsberichte d. k. Akad. d. Wissenschaften Bd. 64.

oxyd.» Dem Widerspruch von Petersen und Märcker*) gegenüber haben Seegen und Nowak ihre Angaben nicht allein aufrecht erhalten, sondern auch und zwar auf Grund neuerer sehr umfassender Versuche den obigen Ausspruch auf die ganze Gruppe der Albuminate ausgedehnt. Der betreffende Aufsatz **) schliesst mit dem Satze:

«Wenn es sich um die wahre Ermittlung des Stickstoffgehalts der Albuminate handelt, muss man den Stickstoff als Gas gewinnen. Alle auf anderem Wege ermittelten Werthe dürfen nicht als der wirkliche Stickstoffgehalt der Eiweisskörper angesehen und als solcher in Rechnung gebracht werden.»

Diese entschiedene Negation sämmtlicher nicht auf volumetrischem Wege gewonnenen Stickstoffwerthe der Albuminate legt Allen, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, die Aufgabe nahe, ihre früher gemachten Angaben entweder zu berichtigen oder aber durch neue Belege zu stützen. Da ich selbst unter Ritthausen's Leitung einige Proteïnstoffe bearbeitet habe und in gutem Glauben an die Will-Varrentrapp'sche Methode die gefundenen Stickstoffzahlen niemals volumetrisch controlirte, da ferner, was ich für wichtiger erachte, Ritthausen selbst bei seinen umfassenden Untersuchungen, soweit mir bekannt, sich stets der Will-Varrentrapp'schen Methode bediente, so konnte ich nicht umhin, die verschiedenen Methoden der Stickstoffbestimmung in dieser Richtung einem abermaligen Vergleich zu unterziehen.

Indem ich über diese zunächst nur zur eigenen Belehrung angestellten Versuche kurz berichte, bekenne ich mich im Voraus zu dem Fehler, welchen Seegen und Nowak der Arbeit von Petersen zum Vorwurf machen, dass sie nämlich eine unzulängliche Anzahl von Beleganalysen enthalte. Zugleich möchte ich jedoch bemerken, dass meine Resultate mit denen von Petersen sowohl als auch von Märcker

---

*) Die Verf. beziehen sich nur auf ein Referat des Chemischen Centralblattes, Nr. 46, welches eine vorläufige Mittheilung Märcker's gelegentlich der Leipziger Naturforscherversammlung zum Gegenstand hat. Seitdem hat Märcker weitere und umfassende Versuche durch O. Abesser ausführen lassen, deren wichtigste Resultate in den Sitzungsberichten der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a/S. (Sitzung vom 25. Januar 1873) niedergelegt wurden, während die ausführliche Publication der Versuchsdetails durch Abesser in Aussicht gestellt wird. Pflüger's Archiv f. Physiologie **7**, 284.

) Diese Zeitschrift **12, 316.

völlig im Einklang stehen, und dass der Werth eines Resultates nicht allein von der Zahl der einseitig beigebrachten Belege, sondern auch wesentlich von dem Umstande bedingt wird, ob verschiedene, unabhängig von einander arbeitende Analytiker sich dabei in Uebereinstimmung befinden oder nicht.

Da es an Zeit gebrach, die Untersuchung auf beliebig viele Albuminate auszudehnen, so wählte ich zwei Repräsentanten, deren Verhalten von Seegen und Nowak als besonders augenfällig betont wird. Ich benutzte Rindfleisch und als Repräsentant des Pflanzenreichs das Conglutin, den leguminähnlichen Stoff der Lupinen.

Das Rindfleisch war einmal in Form eines magern Stücks dem Fleischerladen entnommen, als weitere Probe kamen amerikanische Fleischextractrückstände, wie sie jetzt im Handel zu haben sind, zur Anwendung.

Da die Ermittelung absoluter Werthe für vorliegenden Zweck kein Interesse bot, so wurden sämmtliche Proben einfach im lufttrocknen Zustande analysirt. Das Conglutin rührte von einer Darstellung im grossen Maassstabe her und war einer besonderen Reinigung nicht unterzogen worden, daher der relativ niedrige Stickstoffgehalt.

Grösste Sorgfalt ward auf die mechanische Zerkleinerung verwandt, dieselbe gelang bei dem Conglutin sehr leicht, bei den Extractrückständen nach stundenlangem Reiben, bei dem Rindfleisch jedoch in befriedigender Weise erst nachdem dasselbe mittelst Aethers annähernd entfettet worden war.

Die analytischen Methoden sind bekannt, und braucht hier nur erwähnt zu werden, dass allen etwaigen Fehlerquellen möglichst ängstlich Rechnung getragen wurde. Namentlich wurden alle Reagentien, als Salzsäure, Platinchlorid und ganz besonders der Natronkalk auf ihre Verwendbarkeit geprüft. Bei den Verbrennungen mittelst Natronkalks erfolgte die Berechnung des Stickstoffs einerseits aus dem geglühten metallischen Platin, andrerseits durch Zurücktitriren einer Schwefelsäure von bekanntem Sättigungsvermögen mit stark verdünntem Barytwasser unter Anwendung von Lackmustinktur oder empfindlichem Lackmuspapier. Letzteres erwies sich noch als durchaus befriedigend, wo die betreffenden Lösungen wegen zu starker Färbung den Farbenübergang der Lackmustinktur nicht scharf genug erkennen liessen. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass in diesen Fällen der Titer der Barytlösung für den Gebrauch von Lackmuspapier besonders gestellt wurde.

Um den Einfluss des Zuckers kennen zu lernen wurde je eine Probe mit völlig reinem Zucker (aus Alkohol umkrystallisirtem Kandis) innig gemischt und in gleicher Weise der Verbrennung mittelst Natronkalks unterworfen. Die volumetrische Methode nach Dumas wurde dahin modificirt, dass die Verdrängung der Luft aus der Röhre vor und nach der Verbrennung mittelst eines besonderen permanenten Kohlensäureapparates erfolgte, um auf diese Weise das Durchleiten von Kohlensäure beliebig lange fortsetzen zu können. Eine vollständige Verdrängung der dem Kupferoxyd adhärirenden Luft war jedoch nicht zu erreichen, daher die Resultate wie gewöhnlich etwas zu hoch ausfallen mussten. Um über die Grösse dieses Fehlers Aufschluss zu erhalten wurde eine Controlbestimmung mit reinem Zucker unter Einhaltung derselben Versuchsbedingungen ausgeführt:

0,3010 Grm. Zucker lieferten ein Gasvolum von 0,65 CC. bei 16,6° C. und 752^{mm} Barometerstand. Das angegebene Luftvolum als Stickstoff berechnet würde demnach die unter gleichen Verhältnissen ausgeführten Analysen mit einem Plus von 0,00075 Grm. Stickstoff behaften. Die dem entsprechend corrigirten Werthe sind im Nachfolgenden neben den directen Ergebnissen der Analyse aufgeführt worden.

Noch sei erwähnt, dass das in einem ziemlich weiten Cylinder gesammelte Stickgas vor der Messung in eine engere Röhre übergeführt wurde, welche ein Ablesen bis auf $^1/_{10}$ CC. gestattete. Zur grösseren Sicherheit wurden die abgelesenen Volumina nochmals durch Auswägen mit destillirtem Wasser von bekannter Temperatur controlirt und wo es erforderlich schien einer Correction unterworfen *) — Um eine vollständige Verbrennung der Substanz zu sichern, wurde dem Kupferoxyd nach Strecker's Vorgang etwas arsenige Säure beigemischt.

Nachstehend folgt eine tabellarische Uebersicht der Versuchsresultate einschliesslich der analytischen Belege.

I. Rindfleisch.

1) nach Dumas' Methode:

0,3074 Grm. gaben 37,95 CC. Stickgas bei 21,2° C. und $759{,}0^{mm}$ Barometerstand . . . . = 0,043077 Grm. N = 14,01 %

*) Die käuflichen Maassgeräthe befinden sich bekanntlich nur selten mit den Gewichten in geeigneter Uebereinstimmung; die hier erforderliche Correction betrug jedoch in keinem Falle mehr als 0,2 CC.

…den Einfluss des Zuckers kennen zu lernen wurde je eine Probe … reinem Zucker (aus Alkohol umkrystallisirtem Kandis) innig …und in gleicher Weise der Verbrennung mittelst Natronkalks …en. Die volumetrische Methode nach Dumas wurde dahin modi…s die Verdrängung der Luft aus der Röhre vor und nach der …ung mittelst eines besonderen permanenten Kohlensäureapparates … um auf diese Weise das Durchleiten von Kohlensäure beliebig …rtsetzen zu können. Eine vollständige Verdrängung der dem …cyd adhärirenden Luft war jedoch nicht zu erreichen, daher die …e wie gewöhnlich etwas zu hoch ausfallen mussten. Um über die … dieses Fehlers Aufschluss zu erhalten wurde eine Controlbe…ıg mit reinem Zucker unter Einhaltung derselben Versuchsbedin… ausgeführt:

…3010 Grm. Zucker lieferten ein Gasvolum von 0,65 CC. bei 16,6° C. …52mm Barometerstand. Das angegebene Luftvolum als Stickstoff be… würde demnach die unter gleichen Verhältnissen ausgeführten …en mit einem Plus von 0,00075 Grm. Stickstoff behaften. Die dem …chend corrigirten Werthe sind im Nachfolgenden neben den direc…gebnissen der Analyse aufgeführt worden.

…och sei erwähnt, dass das in einem ziemlich weiten Cylinder ge…lte Stickgas vor der Messung in eine engere Röhre übergeführt …, welche ein Ablesen bis auf $^1/_{10}$ CC. gestattete. Zur grösseren …eit wurden die abgelesenen Volumina nochmals durch Auswägen …stillirtem Wasser von bekannter Temperatur controlirt und wo es …rlich schien einer Correction unterworfen *) — Um eine vollstän…erbrennung der Substanz zu sichern, wurde dem Kupferoxyd nach …cker's Vorgang etwas arsenige Säure beigemischt.

…achstehend folgt eine tabellarische Uebersicht der Versuchsresultate …esslich der analytischen Belege.

I. Rindfleisch.



Mit Correction für die beigemengte
Luft . . . . = 0,042327 Grm. N = 13,7'

2) Verbrennung mit Natronkalk, Titrirmethode:

Vorgelegt: 20 CC. Schwefelsäure,
entspr. . . . . 0,087594 Grm. N
Zurücktitrirt mit 9,5 CC. Barytwasser *) entspr. . . . . 0,024766 Grm. N

0,4564 Grm. Substanz = 0,062828 Grm. N = 13,7'

3) Verbrennung mit Natronkalk, Platinmethode:

0,4190 Grm. gaben 0,4033 Grm. Pt,
entsprechend . . . . 0,057067 Grm. N = 13,6:

4) Wie vorstehend unter Beimischung von 0,562 Grm. Zucker

0,3940 Grm. gaben 0,3840 Grm. Pt,
entsprechend . . . . 0,054336 Grm. N = 13,7:

II. Fleischextractrückstände.

1) Nach Dumas' Methode:

0,4810 Grm. gaben 50,45 CC. Stickgas bei 16,6° C. und 757,5mm
Barometerstand . . . . = 0,058426 Grm. N = 12,1
Mit Correction für die beigemengte
Luft . . . . = 0,057676 Grm. N = 11,9:

2) Verbrennung mit Natronkalk, Titrirmethode:

Vorgelegt 20 CC. Schwefelsäure, entsprechend . . . . 0,087594 Grm. N
Zurücktitrirt mit 15,1 CC. Barytwasser **) entspr. . . . . 0,039366 Grm. N

0,3980 Grm. Substanz = 0,048228 Grm. N = 12,1

3) Verbrennung mit Natronkalk, Platinmethode:

0,4188 Grm. gaben 0,3592 Grm. Pt.,
entsprechend . . . . 0,050827 Grm. N = 12,1

4) Wie vorstehend mit 0,553 Grm. Zucker:

0,3763 Grm. gaben 0,3226 Grm. Pt,
entsprechend . . . . 0,045648 Grm. N = 12,1

---

*) 1 CC. Barytwasser = 0,002607 Grm. N.

**) Titer wie oben.

III. Conglutin.

1) Nach Dumas' Methode:

0,3878 Grm. gaben 51,69 CC. Stickgas bei 16,8° C. und 755,0mm Barometerstand . . . . = 0,059609 Grm. N = 15,37 %

Mit Correction für die beigemengte Luft . . . . = 0,058859 Grm. N = 15,18 %

2) Verbrennung mit Natronkalk, Titrirmethode:

Vorgelegt 20 CC. Schwefelsäure, entsprechend . . . . 0,087594 Grm. N.

Zurücktitrirt mit 16,0 CC. Barytwasser *) entspr. . . . . . . 0,041712 Grm. N

0,045882 Grm. N = 14,96 %

3) Verbrennung mit Natronkalk, Platinmethode:

0,4018 Grm. Substanz gaben 0,4260 Grm. Pt, entsprechend . . . . 0,06028 Grm. N = 15,00 %

4) Wie vorstehend, mit 0,5964 Grm. Zucker:

0,4290 Grm. gaben 0,4550 Grm. Pt, entsprechend . . . . 0,064383 Grm. N = 15,01 %

Wie ersichtlich stehen die mitgetheilten Zahlen in directem Widerspruch zu den Resultaten von Seegen und Nowak; die beobachteten Differenzen sind nicht gross genug, um einen principiellen Fehler der einen oder der anderen Methode daraus abzuleiten; sie finden sich ohne Zweifel schon durch die Schwierigkeiten genügend begründet, welche es bietet, das Untersuchungsmaterial so völlig homogen herzustellen, dass nicht Proben von wenigen Decigrammen unter sich etwas verschieden ausfallen sollten.

Sprechen demnach diese Zahlen keineswegs zu Ungunsten der Natronkalkverbrennung, so ergeben sie andrerseits auch keinen bemerkenswerthen Unterschied zwischen den beiden Modificationen derselben; die Titrirmethode lieferte Resultate, welche mit den durch die Platinmethode erzielten recht gut übereinstimmen.

Im weiteren Widerspruch zu den Angaben von Seegen und Nowak, dagegen in Uebereinstimmung mit Märcker's Beobachtungen, konnte eine Aenderung der Resultate durch Beimischung von reinem Zucker selbst in ziemlich ansehnlicher Quantität in keiner Weise con-

*) Titer wie oben.

statirt werden.*) Nach meinen Erfahrungen ist bei der Verbrennung der Albuminate mittelst Natronkalks ein Zusatz von Zucker an sich ohne Bedeutung; ein unter Umständen allerdings zu schätzender Vortheil desselben besteht jedoch darin, dass die reichlichere Entwicklung indifferenter Gase eine leichtere Regulirung der Verbrennung gestattet, zugleich auch das gebildete Ammoniak rascher fortführt und somit einer theilweisen Zersetzung desselben bei sehr starker Erhitzung der Röhren vorbeugen mag. Bei Ausführung der beschriebenen Versuche wurden übrigens unnöthig starkes Erhitzen und unnöthig lange Verbrennungsröhren geflissentlich vermieden. Bei der Bestimmung des Stickstoffs aus dem gefundenen Platingewicht ist die Concentration der vorgelegten Salzsäure nicht gleichgültig; bei zu starker Säure erleidet man leicht einen nennenswerthen Verlust, weil die sich alsdann sehr reichlich bildenden Salmiaknebel nicht vollständig condensirt werden. Diese Uebelstände lassen sich leicht vermeiden, wenn man die gewöhnliche Säure der Laboratorien (von 1,12 bis 1,13 sp. Gew.) mit 1/2 bis 1 Volum Wasser verdünnt in Anwendung bringt.

Wie lässt sich nun der Umstand erklären, dass die augenscheinlich mit scrupulöser Sorgfalt ausgeführten Versuche von Seegen und Nowak zu so auffallenden und bis jetzt, wie es scheint, noch von keiner anderen Seite bestätigten Resultaten geführt haben? Der Gegenstand ist wohl einer Discussion werth, und ich glaube daher (mit allem Vorbehalt) einer Vermuthung Ausdruck verleihen zu dürfen, für welche die Abhandlung von Seegen und Nowak zweifellos einige gewichtige Anhaltspunkte bietet. Ich glaube die Ursache der fraglichen Differenzen in der Beschaffenheit des von Seegen und Nowak benutzten Natronkalks suchen zu müssen. In der citirten Abhandlung heisst es wörtlich:

«Wenn Märcker bei Vorlage von Platinchlorid zu anderen und zu höheren Stickstoffzahlen gelangte, als bei der Vorlage von SO_3, so hat dies, wie wir uns aus eignen Beobachtungen überzeugten, darin seinen Grund, dass bei der Verbrennung kohlenstoffreicher Körper ein Theil des Platinchlorids durch die in die Salzsäure übergehenden und durch Filtriren nicht zu entfernenden Destillationsproducte zersetzt wird. Wenn alles durch Glühen des Niederschlages gewonnene Platin auf Ammoniumplatinchlorid bezogen wird, bekommt man zwar höhere Stickstoffziffern, aber sie sind vollkommen irrig, weil sie auf falschen Voraussetzungen beruhen.»

*) Frühere Versuche in dieser Richtung von Ritthausen und mir (diese Zeitschrift **10**, 350.) erstreckten sich nur auf das eigenthümliche Verhalten des Leucins, nicht aber auf das Verhalten der Albuminate oder sonstiger stickstoffhaltiger Körper.

«Wir haben in dem von uns zu Verbrennungen benutzten Zucker kaum Spuren von Stickstoff nachweisen können. Wenn wir Zucker allein mit Natronkalk verbrannten, wurde durch die vorgelegte Salzsäure so viel Platinchlorid zersetzt, dass aus dem geglühten Platinrückstand ein Stickstoffgehalt von 0,7 % angezeigt worden wäre, wenn diese Zersetzung durch übergegangenes Ammoniak veranlasst worden wäre.»

Diesen Angaben von Seegen und Nowak muss ich geradezu widersprechen. Wenn die Verbrennungsproducte resp. Destillationsproducte «kohlenstoffreicher Körper» wirklich der Art reducirend auf das Platinchlorid einwirkten, so wäre die ganze Methode von Will und Varrentrapp, soweit sie auf Anwendung von Platinchlorid beruht, eo ipso hinfällig; wenigstens ist schwer abzusehen, bei welchem Kohlenstoffgehalt der Probe man die Methode noch zulässig erachten soll und bei welchem nicht mehr.

Der Umstand aber, dass Seegen und Nowak bei Verbrennung von reinem Zucker einen Platinglührückstand erhielten, welcher 0,7 % Stickstoff im Zucker entsprochen haben würde, lässt kaum eine andere Deutung zu, als die Annahme, Seegen und Nowak haben mit unreinem, d. h. stickstoffhaltigem Natronkalk gearbeitet. Von einer Prüfung desselben ist wenigstens nirgendwo die Rede, während die genauesten Angaben über sonstige Cautelen bei den Untersuchungsmethoden in der genannten Abhandlung enthalten sind.

Der zuletzt beschriebene Versuch wurde von mir zu wiederholten Malen angestellt, bald um den Stickstoffgehalt im Zucker zu ermitteln, bald auch, um den Natronkalk auf seine Verwendbarkeit zu prüfen: der Erfolg hing lediglich von der Reinheit der Materialien ab. Bei Anwendung von reinem Zucker und stickstofffreiem Natronkalk — das Platinchlorid selbstverständlich als rein vorausgesetzt — resultirte allemal ein Abdampfrückstand, der sich in starkem Alkohol sowohl, als auch in Aetheralkohol vollkommen klar löste und nach dem Filtriren und Waschen das Gewicht der Filterasche auch nicht im Geringsten vermehrte. Blieb dagegen bei Anwendung reinen Zuckers ein merklicher Platin-Glührückstand, so liess sich daraus allemal auf einen Stickstoffgehalt des Natronkalks schliessen, der sich dann auch bei weiterer Prüfung ausnahmslos als salpeterhaltig erwies.

Der Umstand, dass der käufliche Natronkalk nur selten ganz frei von Nitraten resp. Nitriten ist, wurde, soweit mir bekannt, zuerst in Weende ermittelt und sofort als eine erhebliche Fehlerquelle für die

Stickstoffbestimmungen erkannt.*) Ich weiss nicht, ob diese Beobachtungen irgendwo publicirt worden sind, wohl aber, dass bei der gesammten Weender Schule der Gebrauch herrscht, den zu verwendenden Natronkalk zuvor durch Glühen mit reinem Zucker auf einen etwaigen Stickstoffgehalt zu prüfen. Mir selbst ist käuflicher Natronkalk vorgekommen, welcher beim Glühen mit reinem Zucker soviel Ammoniak lieferte, dass der aus dem geglühten Platin berechnete Stickstoff 0,5, ja 0,7 und mehr Procent betrug, wenn man denselben dem angewandten Zucker zutheilte.**)

Dass salpetersaure Salze bei Gegenwart von organischen Substanzen durch Glühen mit Natronkalk reichlich Ammoniak liefern, ist durch E. Schultze***) ausser Zweifel gestellt. Derselbe fand gelegentlich der Prüfung von Futterrüben auf ihren Stickstoffgehalt, dass in einem innigen Gemisch von Rübentrockensubstanz und Kalisalpeter die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak eine vollständige ist, sobald der Salpeterzusatz circa 7% des Gemenges nicht überschreitet: Reibt man einen Salpeter mit Zucker innig zusammen und verbrennt das Gemenge mit Na-

---

*) Schon Will, Annal. d. Chrm. u. Pharm. 45. 103 hat 1843 auf diese Fehlerquelle aufmerksam gemachf. R. F.

**) Die Nichtbeachtung dieses Umstandes mag mitunter Veranlassung gegeben haben zu den so sehr abweichenden Angaben über den Stickstoffgehalt des Rohrzuckers. So nimmt Liebig in seiner bekannten Abhandlung „über Gährung und die Quelle der Muskelkraft" u. A. Bezug auf die Resultate von Analysen, welche für den „anscheinend reinsten wasserhellen Candiszucker stets nahe an 1/2 Proc. Stickstoff" ergeben hätten. Da mir auf diese Kunde hin die fernerweite Benutzung des Zuckers zu der Prüfung von Natronkalk problematisch erschien, so entschloss ich mich, ebenfalls einige Zuckersorten des Handels durch Verbrennen mit als rein erkanntem Natronkalk auf ihren Stickstoffgehalt zu untersuchen. Es mag gestattet sein, auf die wesentlichsten Ergebnisse dieser (nur in den Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft f. N. u. Heilkunde 1870, pag. 85 veröffentlichten) Versuche hier zurückzugreifen. Aus dem geglühten Platin liess sich für käuflichen weissen Candis ein Stickstoffgehalt von 0,012% berechnen; ein dunkelbrauner Candis ergab 0,051%, eine schön weisse Raffinade 0,055% eine Probe Farin 0,030%. Diese Proben waren als „Colonialzucker" aus einer Materialhandlung bezogen worden; Raffinade von Zuckerrüben ergab 0,039% und die stickstoffreichste Sorte, welche ich überhaupt aufzutreiben vermochte, ein stark braun gefärbter Rüben-Rohzucker erhielt 0,106% Stickstoff. Es sollen diese Zahlen nicht etwa das gelegentliche Vorkommen grösserer Stickstoffmengen bestreiten, sie beweisen aber jedenfalls dass dieses Vorkommen kein so allgemeines ist, als man aus obiger Angabe schliessen sollte.

***) Nobbe, Landwirthschaftl. Versuchsstationen X, 129.

tronkalk, so erhält man je nach dem Mengenverhältniss einen grösseren oder geringeren Theil des Stickstoffs in Form von Ammoniak, jedoch gelingt es selbst bei sehr bedeutendem Ueberschuss an Zucker unter diesen Verhältnissen nicht, die ganze berechnete Stickstoffmenge in Ammoniak überzuführen (nach unveröffentlichten Versuchen von Hugo Schultze und mir).

Dass bei Anwendung eines Nitrate oder Nitrite enthaltenden Natronkalks der Stickstoffgehalt der Versuchsobjecte unter Umständen zu hoch gefunden werden muss, kann hiernach als ebenso feststehend angenommen werden, wie die Thatsache dass die Verbrennungsproducte stickstofffreier Substanzen, z. B. Zucker, unter diesen Verhältnissen Stickstoff ergeben, resp. Platinchlorid fällen müssen.

Es ist jedoch leicht einzusehen, dass derselbe nitrat- oder nitrithaltige Natronkalk auch unter Umständen dahin wirken kann, dass der Stickstoffgehalt einer Substanz zu niedrig gefunden wird. Schon vor längerer Zeit machten H. Schultze und ich die auf den ersten Blick sehr befremdliche Beobachtung, dass bei der Verbrennung eines stickstoffhaltigen Düngers mittelst Natronkalks erheblich weniger Stickstoff erhalten wurde, als sich in Form von Ammoniak mittelst Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur daraus entwickeln liess. Nähere Prüfung ergab, dass der betreffende Dünger neben Ammoniaksalzen Chilisalpeter enthielt und war es demnach nicht zu bezweifeln, dass ein Theil des Ammoniaks durch die Salpetersäure verbrannt worden sein musste.

Fernerhin lässt sich a priori erwarten, dass das aus einer stickstoffhaltigen Substanz beim Verbrennen mit Natronkalk gebildete Ammoniak ganz oder theilweise wieder zerstört werden muss, wenn dasselbe gezwungen ist, über eine längere oder kürzere Schicht von erhitztem nitrat-, resp. nitrithaltigem Natronkalks zu streichen. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch überraschte jedoch durch die Leichtigkeit, mit welcher unter diesen Verhältnissen das Ammoniak verbrannt wird. Eine lange Verbrennungsröhre wurde ganz in üblicher Weise beschickt mit einem Gemenge von Conglutin (0,2796 Grm., entsprechend etwa 0,042 Grm. N) und reinem Natronkalk mehr als ausreichend die vollständige Verbrennung sicher zu stellen, doch so, dass das Gemenge nur etwa die Hälfte der Röhre ausfüllte; dann folgte, durch einen Asbestpfropfen getrennt, eine etwa 27 Cm. lange Schicht eines innigen Gemenges von reinem Natronkalk mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Kalisalpeter; ein vorgelegter Kugelapparat enthielt verdünnte Schwefelsäure von be-

von dem ungelösten Asphalt, Kohle etc. ab, destillirt aus einem Kölbchen soviel von der Essigsäure ab, dass noch 50 CC. Flüssigkeit vorhanden sind und oxydirt wie oben angegeben. Man braucht jedoch hierzu eine grosse Menge Chromsäure. Zu 7 Grm. Pech circa 35 Grm. der Letzteren. Ich fand in schwarzem Pech 0,34 %, in Steinkohlentheer 0,59 % Anthracen.

Man hat versucht bei der Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon, die Operation in wässeriger Lösung und mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure auszuführen. Ich habe aber gefunden, dass in diesem Falle der Process nicht ganz vollständig verläuft, offenbar weil jedes Partikelchen von Anthracen sich mit einer Schicht von in wässeriger Flüssigkeit unlöslichem Antrachinon überzieht, wodurch die vollständige Oxydation sehr erschwert wird. Noch unvollständiger ist die Oxydation der Verunreinigungen in wässeriger Flüssigkeit, so dass selbst nach tagelanger Einwirkung nicht entfernt daran zu denken ist, in diesem Falle ein reines Chinon zu erhalten.

Weitere Versuche mit chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Eisessig ergaben ebenfalls kein ganz befriedigendes Resultat, und zwar in diesem Falle deshalb, weil chromsaures Kali mit Schwefelsäure und Eisessig behandelt keine vollständige Lösung und Zersetzung gibt. Dieselbe findet erst bei Zusatz einer gewissen Wassermenge statt, und dann tritt wieder die Unlöslichkeit des gebildeten Chinons in der Flüssigkeit störend in den Weg.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der Albuminate.

Von

Dr. U. Kreusler.

Die Zulässigkeit der Will-Varrentrapp'schen Methode für die Bestimmung des Stickstoffs im Fleisch ist von Seegen und Nowak schon vor einiger Zeit bestritten worden.*) Die Versuche der genannten Forscher führten zu dem Resultate, «dass die Verbrennung mit Natronkalk stets weniger Stickstoff liefere, als die Verbrennung mit Kupfer-

---

*) Ueber den Stickstoff des Fleisches, Sitzungsberichte d. k. Akad. d. Wissenschaften Bd. 64.

oxyd.» Dem Widerspruch von Petersen und Märcker*) gegenüber haben Seegen und Nowak ihre Angaben nicht allein aufrecht erhalten, sondern auch und zwar auf Grund neuerer sehr umfassender Versuche den obigen Ausspruch auf die ganze Gruppe der Albuminate ausgedehnt. Der betreffende Aufsatz**) schliesst mit dem Satze:

«Wenn es sich um die wahre Ermittlung des Stickstoffgehalts der Albuminate handelt, muss man den Stickstoff als Gas gewinnen. Alle auf anderem Wege ermittelten Werthe dürfen nicht als der wirkliche Stickstoffgehalt der Eiweisskörper angesehen und als solcher in Rechnung gebracht werden.»

Diese entschiedene Negation sämmtlicher nicht auf volumetrischem Wege gewonnenen Stickstoffwerthe der Albuminate legt Allen, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, die Aufgabe nahe, ihre früher gemachten Angaben entweder zu berichtigen oder aber durch neue Belege zu stützen. Da ich selbst unter Ritthausen's Leitung einige Proteïnstoffe bearbeitet habe und in gutem Glauben an die Will-Varrentrapp'sche Methode die gefundenen Stickstoffzahlen niemals volumetrisch controlirte, da ferner, was ich für wichtiger erachte, Ritthausen selbst bei seinen umfassenden Untersuchungen, soweit mir bekannt, sich stets der Will-Varrentrapp'schen Methode bediente, so konnte ich nicht umhin, die verschiedenen Methoden der Stickstoffbestimmung in dieser Richtung einem abermaligen Vergleich zu unterziehen.

Indem ich über diese zunächst nur zur eigenen Belehrung angestellten Versuche kurz berichte, bekenne ich mich im Voraus zu dem Fehler, welchen Seegen und Nowak der Arbeit von Petersen zum Vorwurf machen, dass sie nämlich eine unzulängliche Anzahl von Beleganalysen enthalte. Zugleich möchte ich jedoch bemerken, dass meine Resultate mit denen von Petersen sowohl als auch von Märcker

---

*) Die Verf. beziehen sich nur auf ein Referat des Chemischen Centralblattes, Nr. 46, welches eine vorläufige Mittheilung Märcker's gelegentlich der Leipziger Naturforscherversammlung zum Gegenstand hat. Seitdem hat Märcker weitere und umfassende Versuche durch O. Abesser ausführen lassen, deren wichtigste Resultate in den Sitzungsberichten der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a/S. (Sitzung vom 25. Januar 1873) niedergelegt wurden, während die ausführliche Publication der Versuchsdetails durch Abesser in Aussicht gestellt wird. Pflüger's Archiv f. Physiologie 7, 284.

**) Diese Zeitschrift 12, 316.

völlig im Einklang stehen, und dass der Werth eines Resultates nicht allein von der Zahl der einseitig beigebrachten Belege, sondern auch wesentlich von dem Umstande bedingt wird, ob verschiedene, unabhängig von einander arbeitende Analytiker sich dabei in Uebereinstimmung befinden oder nicht.

Da es an Zeit gebrach, die Untersuchung auf beliebig viele Albuminate auszudehnen, so wählte ich zwei Repräsentanten, deren Verhalten von Seegen und Nowak als besonders augenfällig betont wird. Ich benutzte Rindfleisch und als Repräsentant des Pflanzenreichs das Conglutin, den leguminähnlichen Stoff der Lupinen.

Das Rindfleisch war einmal in Form eines magern Stücks dem Fleischerladen entnommen, als weitere Probe kamen amerikanische Fleischextractrückstände, wie sie jetzt im Handel zu haben sind, zur Anwendung.

Da die Ermittelung absoluter Werthe für vorliegenden Zweck kein Interesse bot, so wurden sämmtliche Proben einfach im lufttrocknen Zustande analysirt. Das Conglutin rührte von einer Darstellung im grossen Maassstabe her und war einer besonderen Reinigung nicht unterzogen worden, daher der relativ niedrige Stickstoffgehalt.

Grösste Sorgfalt ward auf die mechanische Zerkleinerung verwandt, dieselbe gelang bei dem Conglutin sehr leicht, bei den Extractrückständen nach stundenlangem Reiben, bei dem Rindfleisch jedoch in befriedigender Weise erst nachdem dasselbe mittelst Aethers annähernd entfettet worden war.

Die analytischen Methoden sind bekannt, und braucht hier nur erwähnt zu werden, dass allen etwaigen Fehlerquellen möglichst ängstlich Rechnung getragen wurde. Namentlich wurden alle Reagentien, als Salzsäure, Platinchlorid und ganz besonders der Natronkalk auf ihre Verwendbarkeit geprüft. Bei den Verbrennungen mittelst Natronkalks erfolgte die Berechnung des Stickstoffs einerseits aus dem geglühten metallischen Platin, andrerseits durch Zurücktitriren einer Schwefelsäure von bekanntem Sättigungsvermögen mit stark verdünntem Barytwasser unter Anwendung von Lackmustinktur oder empfindlichem Lackmuspapier. Letzteres erwies sich noch als durchaus befriedigend, wo die betreffenden Lösungen wegen zu starker Färbung den Farbenübergang der Lackmustinktur nicht scharf genug erkennen liessen. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass in diesen Fällen der Titer der Barytlösung für den Gebrauch von Lackmuspapier besonders gestellt wurde.

Um den Einfluss des Zuckers kennen zu lernen wurde je eine Probe mit völlig reinem Zucker (aus Alkohol umkrystallisirtem Kandis) innig gemischt und in gleicher Weise der Verbrennung mittelst Natronkalks unterworfen. Die volumetrische Methode nach Dumas wurde dahin modificirt, dass die Verdrängung der Luft aus der Röhre vor und nach der Verbrennung mittelst eines besonderen permanenten Kohlensäureapparates erfolgte, um auf diese Weise das Durchleiten von Kohlensäure beliebig lange fortsetzen zu können. Eine vollständige Verdrängung der dem Kupferoxyd adhärirenden Luft war jedoch nicht zu erreichen, daher die Resultate wie gewöhnlich etwas zu hoch ausfallen mussten. Um über die Grösse dieses Fehlers Aufschluss zu erhalten wurde eine Controlbestimmung mit reinem Zucker unter Einhaltung derselben Versuchsbedingungen ausgeführt:

0,3010 Grm. Zucker lieferten ein Gasvolum von 0,65 CC. bei 16,6° C. und 752^{mm} Barometerstand. Das angegebene Luftvolum als Stickstoff berechnet würde demnach die unter gleichen Verhältnissen ausgeführten Analysen mit einem Plus von 0,00075 Grm. Stickstoff behaften. Die dem entsprechend corrigirten Werthe sind im Nachfolgenden neben den directen Ergebnissen der Analyse aufgeführt worden.

Noch sei erwähnt, dass das in einem ziemlich weiten Cylinder gesammelte Stickgas vor der Messung in eine engere Röhre übergeführt wurde, welche ein Ablesen bis auf $^1/_{10}$ CC. gestattete. Zur grösseren Sicherheit wurden die abgelesenen Volumina nochmals durch Auswägen mit destillirtem Wasser von bekannter Temperatur controlirt und wo es erforderlich schien einer Correction unterworfen*) — Um eine vollständige Verbrennung der Substanz zu sichern, wurde dem Kupferoxyd nach Strecker's Vorgang etwas arsenige Säure beigemischt.

Nachstehend folgt eine tabellarische Uebersicht der Versuchsresultate einschliesslich der analytischen Belege.

I. Rindfleisch.

1) nach Dumas' Methode:

0,3074 Grm. gaben 37,95 CC. Stickgas bei 21,2° C. und 759,0^{mm} Barometerstand . . . . . . = 0,043077 Grm. N = 14,01%

*) Die käuflichen Maassgeräthe befinden sich bekanntlich nur selten mit den Gewichten in geeigneter Uebereinstimmung; die hier erforderliche Correction betrug jedoch in keinem Falle mehr als 0,2 CC.

Mit Correction für die beigemengte Luft . . . . = 0,042327 Grm. N = 13,77 %

2) Verbrennung mit Natronkalk, Titrirmethode:

Vorgelegt: 20 CC. Schwefelsäure, entspr. . . . . 0,087594 Grm. N

Zurücktitrirt mit 9,5 CC. Barytwasser *) entspr. . . . . 0,024766 Grm. N

0,4564 Grm. Substanz = 0,062828 Grm. N = 13,77 %

3) Verbrennung mit Natronkalk, Platinmethode:

0,4190 Grm. gaben 0,4033 Grm. Pt, entsprechend . . . . 0,057067 Grm. N = 13,62 %

4) Wie vorstehend unter Beimischung von 0,562 Grm. Zucker:

0,3940 Grm. gaben 0,3840 Grm. Pt, entsprechend . . . . 0,054336 Grm. N = 13,79 %

II. Fleischextractrückstände.

1) Nach Dumas' Methode:

0,4810 Grm. gaben 50,45 CC. Stickgas bei 16,6° C. und 757,5mm Barometerstand . . . . . . = 0,058426 Grm. N = 12,15 %

Mit Correction für die beigemengte Luft . . . . = 0,057676 Grm. N = 11,99 %

2) Verbrennung mit Natronkalk, Titrirmethode:

Vorgelegt 20 CC. Schwefelsäure, entsprechend . . . . 0,087594 Grm. N

Zurücktitrirt mit 15,1 CC. Barytwasser **) entspr. . . . . . . 0,039366 Grm. N

0,3980 Grm. Substanz = 0,048228 Grm. N = 12,12 %

3) Verbrennung mit Natronkalk, Platinmethode:

0,4188 Grm. gaben 0,3592 Grm. Pt., entsprechend . . . . 0,050827 Grm. N = 12,14 %

4) Wie vorstehend mit 0,553 Grm. Zucker:

0,3763 Grm. gaben 0,3226 Grm. Pt, entsprechend . . . . 0,045648 Grm. N = 12,13 %

---

*) 1 CC. Barytwasser = 0,002607 Grm. N.

**) Titer wie oben.

III. Conglutin.

1) Nach Dumas' Methode:

0,3878 Grm. gaben 51,69 CC. Stickgas bei 16,8° C. und 755,0mm Barometerstand . . . . = 0,059609 Grm. N = 15,37 %

Mit Correction für die beigemengte Luft . . . . = 0,058859 Grm. N = 15,18 %

2) Verbrennung mit Natronkalk, Titrirmethode:

Vorgelegt 20 CC. Schwefelsäure, entsprechend . . . . 0,087594 Grm. N.

Zurücktitrirt mit 16,0 CC. Barytwasser *) entspr. . . . . . . 0,041712 Grm. N

0,045882 Grm. N = 14,96 %

3) Verbrennung mit Natronkalk, Platinmethode:

0,4018 Grm. Substanz gaben 0,4260 Grm. Pt, entsprechend . . . . 0,06028 Grm. N = 15,00 %

4) Wie vorstehend, mit 0,5964 Grm. Zucker:

0,4290 Grm. gaben 0,4550 Grm. Pt, entsprechend . . . . 0,064383 Grm. N = 15,01 %

Wie ersichtlich stehen die mitgetheilten Zahlen in directem Widerspruch zu den Resultaten von Seegen und Nowak; die beobachteten Differenzen sind nicht gross genug, um einen principiellen Fehler der einen oder der anderen Methode daraus abzuleiten; sie finden sich ohne Zweifel schon durch die Schwierigkeiten genügend begründet, welche es bietet, das Untersuchungsmaterial so völlig homogen herzustellen, dass nicht Proben von wenigen Decigrammen unter sich etwas verschieden ausfallen sollten.

Sprechen demnach diese Zahlen keineswegs zu Ungunsten der Natronkalkverbrennung, so ergeben sie andrerseits auch keinen bemerkenswerthen Unterschied zwischen den beiden Modificationen derselben; die Titrirmethode lieferte Resultate, welche mit den durch die Platinmethode erzielten recht gut übereinstimmen.

Im weiteren Widerspruch zu den Angaben von Seegen und Nowak, dagegen in Uebereinstimmung mit Märcker's Beobachtungen, konnte eine Aenderung der Resultate durch Beimischung von reinem Zucker selbst in ziemlich ansehnlicher Quantität in keiner Weise con-

*) Titer wie oben.

statirt werden. *) Nach meinen Erfahrungen ist bei der Verbrennung der Albuminate mittelst Natronkalks ein Zusatz von Zucker an sich ohne Bedeutung; ein unter Umständen allerdings zu schätzender Vortheil desselben besteht jedoch darin, dass die reichlichere Entwicklung indifferenter Gase eine leichtere Regulirung der Verbrennung gestattet, zugleich auch das gebildete Ammoniak rascher fortführt und somit einer theilweisen Zersetzung desselben bei sehr starker Erhitzung der Röhren vorbeugen mag. Bei Ausführung der beschriebenen Versuche wurden übrigens unnöthig starkes Erhitzen und unnöthig lange Verbrennungsröhren geflissentlich vermieden. Bei der Bestimmung des Stickstoffs aus dem gefundenen Platingewicht ist die Concentration der vorgelegten Salzsäure nicht gleichgültig; bei zu starker Säure erleidet man leicht einen nennenswerthen Verlust, weil die sich alsdann sehr reichlich bildenden Salmiaknebel nicht vollständig condensirt werden. Diese Uebelstände lassen sich leicht vermeiden, wenn man die gewöhnliche Säure der Laboratorien (von 1,12 bis 1,13 sp. Gew.) mit $^1/_2$ bis 1 Volum Wasser verdünnt in Anwendung bringt.

Wie lässt sich nun der Umstand erklären, dass die augenscheinlich mit scrupulöser Sorgfalt ausgeführten Versuche von Seegen und Nowak zu so auffallenden und bis jetzt, wie es scheint, noch von keiner anderen Seite bestätigten Resultaten geführt haben? Der Gegenstand ist wohl einer Discussion werth, und ich glaube daher (mit allem Vorbehalt) einer Vermuthung Ausdruck verleihen zu dürfen, für welche die Abhandlung von Seegen und Nowak zweifellos einige gewichtige Anhaltspunkte bietet. Ich glaube die Ursache der fraglichen Differenzen in der Beschaffenheit des von Seegen und Nowak benutzten Natronkalks suchen zu müssen. In der citirten Abhandlung heisst es wörtlich:

«Wenn Märcker bei Vorlage von Platinchlorid zu anderen und zu höheren Stickstoffzahlen gelangte, als bei der Vorlage von SO_3, so hat dies, wie wir uns aus eignen Beobachtungen überzeugten, darin seinen Grund, dass bei der Verbrennung kohlenstoffreicher Körper ein Theil des Platinchlorids durch die in die Salzsäure übergehenden und durch Filtriren nicht zu entfernenden Destillationsproducte zersetzt wird. Wenn alles durch Glühen des Niederschlages gewonnene Platin auf Ammoniumplatinchlorid bezogen wird, bekommt man zwar höhere Stickstoffziffern, aber sie sind vollkommen irrig, weil sie auf falschen Voraussetzungen beruhen.»

*) Frühere Versuche in dieser Richtung von Ritthausen und mir (diese Zeitschrift 10, 350.) erstreckten sich nur auf das eigenthümliche Verhalten des Leucins, nicht aber auf das Verhalten der Albuminate oder sonstiger stickstoffhaltiger Körper.

«Wir haben in dem von uns zu Verbrennungen benutzten Zucker kaum Spuren von Stickstoff nachweisen können. Wenn wir Zucker allein mit Natronkalk verbrannten, wurde durch die vorgelegte Salzsäure so viel Platinchlorid zersetzt, dass aus dem geglühten Platinrückstand ein Stickstoffgehalt von 0,7 % angezeigt worden wäre, wenn diese Zersetzung durch übergegangenes Ammoniak veranlasst worden wäre.»

Diesen Angaben von Seegen und Nowak muss ich geradezu widersprechen. Wenn die Verbrennungsproducte resp. Destillationsproducte «kohlenstoffreicher Körper» wirklich der Art reducirend auf das Platinchlorid einwirkten, so wäre die ganze Methode von Will und Varrentrapp, soweit sie auf Anwendung von Platinchlorid beruht, eo ipso hinfällig; wenigstens ist schwer abzusehen, bei welchem Kohlenstoffgehalt der Probe man die Methode noch zulässig erachten soll und bei welchem nicht mehr.

Der Umstand aber, dass Seegen und Nowak bei Verbrennung von reinem Zucker einen Platinglührückstand erhielten, welcher 0,7 % Stickstoff im Zucker entsprochen haben würde, lässt kaum eine andere Deutung zu, als die Annahme, Seegen und Nowak haben mit unreinem, d. h. stickstoffhaltigem Natronkalk gearbeitet. Von einer Prüfung desselben ist wenigstens nirgendwo die Rede, während die genauesten Angaben über sonstige Cautelen bei den Untersuchungsmethoden in der genannten Abhandlung enthalten sind.

Der zuletzt beschriebene Versuch wurde von mir zu wiederholten Malen angestellt, bald um den Stickstoffgehalt im Zucker zu ermitteln, bald auch, um den Natronkalk auf seine Verwendbarkeit zu prüfen: der Erfolg hing lediglich von der Reinheit der Materialien ab. Bei Anwendung von reinem Zucker und stickstofffreiem Natronkalk — das Platinchlorid selbstverständlich als rein vorausgesetzt — resultirte allemal ein Abdampfrückstand, der sich in starkem Alkohol sowohl, als auch in Aetheralkohol vollkommen klar löste und nach dem Filtriren und Waschen das Gewicht der Filterasche auch nicht im Geringsten vermehrte. Blieb dagegen bei Anwendung reinen Zuckers ein merklicher Platin-Glührückstand, so liess sich daraus allemal auf einen Stickstoffgehalt des Natronkalks schliessen, der sich dann auch bei weiterer Prüfung ausnahmslos als salpeterhaltig erwies.

Der Umstand, dass der käufliche Natronkalk nur selten ganz frei von Nitraten resp. Nitriten ist, wurde, soweit mir bekannt, zuerst in Weende ermittelt und sofort als eine erhebliche Fehlerquelle für die

Stickstoffbestimmungen erkannt.*) Ich weiss nicht, ob diese Beobachtungen irgendwo publicirt worden sind, wohl aber, dass bei der gesammten Weender Schule der Gebrauch herrscht, den zu verwendenden Natronkalk zuvor durch Glühen mit reinem Zucker auf einen etwaigen Stickstoffgehalt zu prüfen. Mir selbst ist käuflicher Natronkalk vorgekommen, welcher beim Glühen mit reinem Zucker soviel Ammoniak lieferte, dass der aus dem geglühten Platin berechnete Stickstoff 0,5, ja 0,7 und mehr Procent betrug, wenn man denselben dem angewandten Zucker zutheilte.**)

Dass salpetersaure Salze bei Gegenwart von organischen Substanzen durch Glühen mit Natronkalk reichlich Ammoniak liefern, ist durch E. Schultze***) ausser Zweifel gestellt. Derselbe fand gelegentlich der Prüfung von Futterrüben auf ihren Stickstoffgehalt, dass in einem innigen Gemisch von Rübentrockensubstanz und Kalisalpeter die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak eine vollständige ist, sobald der Salpeterzusatz circa 7% des Gemenges nicht überschreitet: Reibt man einen Salpeter mit Zucker innig zusammen und verbrennt das Gemenge mit Na-

---

*) Schon Will, Annal. d. Chrm. u. Pharm. 45. 103 hat 1843 auf diese Fehlerquelle aufmerksam gemachf. R. F.

**) Die Nichtbeachtung dieses Umstandes mag mitunter Veranlassung gegeben haben zu den so sehr abweichenden Angaben über den Stickstoffgehalt des Rohrzuckers. So nimmt Liebig in seiner bekannten Abhandlung „über Gährung und die Quelle der Muskelkraft" u. A. Bezug auf die Resultate von Analysen, welche für den „anscheinend reinsten wasserhellen Candiszucker stets nahe an 1/2 Proc. Stickstoff" ergeben hätten. Da mir auf diese Kunde hin die fernerweite Benutzung des Zuckers zu der Prüfung von Natronkalk problematisch erschien, so entschloss ich mich, ebenfalls einige Zuckersorten des Handels durch Verbrennen mit als rein erkanntem Natronkalk auf ihren Stickstoffgehalt zu untersuchen. Es mag gestattet sein, auf die wesentlichsten Ergebnisse dieser (nur in den Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft f. N. u. Heilkunde 1870, pag. 85 veröffentlichten) Versuche hier zurückzugreifen. Aus dem geglühten Platin liess sich für käuflichen weissen Candis ein Stickstoffgehalt von 0,012% berechnen; ein dunkelbrauner Candis ergab 0,051%, eine schön weisse Raffinade 0,055% eine Probe Farin 0,030%. Diese Proben waren als „Colonialzucker" aus einer Materialhandlung bezogen worden: Raffinade von Zuckerrüben ergab 0,039% und die stickstoffreichste Sorte, welche ich überhaupt aufzutreiben vermochte, ein stark braun gefärbter Rüben-Rohzucker erhielt 0,106% Stickstoff. Es sollen diese Zahlen nicht etwa das gelegentliche Vorkommen grösserer Stickstoffmengen bestreiten, sie beweisen aber jedenfalls dass dieses Vorkommen kein so allgemeines ist, als man aus obiger Angabe schliessen sollte.

***) Nobbe, Landwirthschaftl. Versuchsstationen X, 129.

tronkalk, so erhält man je nach dem Mengenverhältniss einen grösseren oder geringeren Theil des Stickstoffs in Form von Ammoniak, jedoch gelingt es selbst bei sehr bedeutendem Ueberschuss an Zucker unter diesen Verhältnissen nicht, die ganze berechnete Stickstoffmenge in Ammoniak überzuführen (nach unveröffentlichten Versuchen von Hugo Schultze und mir).

Dass bei Anwendung eines Nitrate oder Nitrite enthaltenden Natronkalks der Stickstoffgehalt der Versuchsobjecte unter Umständen zu hoch gefunden werden muss, kann hiernach als ebenso feststehend angenommen werden, wie die Thatsache dass die Verbrennungsproducte stickstofffreier Substanzen, z. B. Zucker, unter diesen Verhältnissen Stickstoff ergeben, resp. Platinchlorid fällen müssen.

Es ist jedoch leicht einzusehen, dass derselbe nitrat- oder nitrithaltige Natronkalk auch unter Umständen dahin wirken kann, dass der Stickstoffgehalt einer Substanz zu niedrig gefunden wird. Schon vor längerer Zeit machten H. Schultze und ich die auf den ersten Blick sehr befremdliche Beobachtung, dass bei der Verbrennung eines stickstoffhaltigen Düngers mittelst Natronkalks erheblich weniger Stickstoff erhalten wurde, als sich in Form von Ammoniak mittelst Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur daraus entwickeln liess. Nähere Prüfung ergab, dass der betreffende Dünger neben Ammoniaksalzen Chilisalpeter enthielt und war es demnach nicht zu bezweifeln, dass ein Theil des Ammoniaks durch die Salpetersäure verbrannt worden sein musste.

Fernerhin lässt sich a priori erwarten, dass das aus einer stickstoffhaltigen Substanz beim Verbrennen mit Natronkalk gebildete Ammoniak ganz oder theilweise wieder zerstört werden muss, wenn dasselbe gezwungen ist, über eine längere oder kürzere Schicht von erhitztem nitrat-, resp. nitrithaltigem Natronkalks zu streichen. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch überraschte jedoch durch die Leichtigkeit, mit welcher unter diesen Verhältnissen das Ammoniak verbrannt wird. Eine lange Verbrennungsröhre wurde ganz in üblicher Weise beschickt mit einem Gemenge von Conglutin (0,2796 Grm., entsprechend etwa 0,042 Grm. N) und reinem Natronkalk mehr als ausreichend die vollständige Verbrennung sicher zu stellen, doch so, dass das Gemenge nur etwa die Hälfte der Röhre ausfüllte; dann folgte, durch einen Asbestpfropfen getrennt, eine etwa 27 Cm. lange Schicht eines innigen Gemenges von reinem Natronkalk mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Kalisalpeter; ein vorgelegter Kugelapparat enthielt verdünnte Schwefelsäure von be-

kanntem Gehalt. Es wurde nunmehr der vordere Theil der Röhre, soweit die Salpetermischung reichte, zum Glühen erhitzt, bis die anfangs ziemlich lebhafte Sauerstoffentwicklung beendet schien, sodann aber in dem hinteren Theile der Röhre regelrecht zur Verbrennung geschritten, während der vordere Theil der Röhre fortwährend in schwachem Glühen erhalten wurde. Nach Beendigung des Versuchs hatte die vorgelegte Schwefelsäure ihre volle ursprüngliche Acidität behalten, und es liessen sich darin nicht einmal Spuren von Ammoniak nachweisen.

Um den Verhältnissen, wie sie sich in der Praxis bieten mögen, näher zu treten, wurde, da ich einen käuflichen stickstoffhaltigen Natronkalk nicht zur Hand hatte, ein derartiges Präparat künstlich dargestellt. Es wurden 500 Grm. reinen Natronkalkes mit einer wässerigen Lösung von 1 Grm. Kalisalpeter besprengt, eingetrocknet, gut gemischt und bis zum beginnenden Sintern geglüht. Das Präparat enthielt demnach weniger als 0,03 % Stickstoff in Form von Nitraten oder wahrscheinlicher wohl Nitriten.

Die Verbrennung von 0,562 Grm. reinen Zuckers mittelst dieses Natronkalks ergab 0,0315 Grm. Platin oder soviel Stickstoff, dass derselbe sich zu 0,79 % des Zuckers berechnen würde. Das absichtlich verunreinigte Präparat zeigte also in der That dasselbe Verhalten, wie man es bei den unreineren Sorten des Handels zuweilen beobachtet.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, wie sich die oben aufgeführten Analysen bei Wiederholung mit diesem unreinen Natronkalk gestalten würden; es konnten vorläufig nur 3 Versuche angestellt werden, deren Resultat indess nicht missdeutet werden kann. Diese Versuche wechselten in der Weise, dass die Substanz bald mit einem sehr grossen Ueberschuss an Natronkalk, bald mit einer geringeren, zur vollständigen Verbrennung jedoch reichlich genügenden Quantität gemischt wurde, während andrerseits die vorgelegte Schicht von der Substanz freien Natronkalks bald sehr kurz, bald sehr lang genommen wurde.

I. Rindfleisch. Das Gemenge erfüllte fast die ganze Röhre, die vorgelegte Natronkalkschicht betrug nur etwa 8 Cm.

Vorgelegt 20 CC. Schwefelsäure . .	= 0,087594 Grm. N	
Zurücktitrirt mit 14,6 CC. Barytwasser *)	= 0,037172 Grm. N	
0,3560 Grm. Substanz	= 0,050422 Grm. N	= 14,16 %
Reiner Natronkalk hatte ergeben		13,77 %.

*) 1 CC. Barytwasser = 0,002546 Grm. N.

Es wurde also ein Plus von 0,39 % N gefunden, und musste demnach (wie sich voraussehen liess) durch die reducirende Wirkung der organischen Substanz mehr Ammoniak erzeugt worden sein, als durch den Nitritgehalt der vorgelegten kurzen Natronkalkschicht verbrannt werden konnte.

II. Rindfleisch. Dem Gemenge des nämlichen Materials mit relativ wenig Natronkalk wurde eine 35 Cm. lange Schicht Natronkalk vorgelegt:

20 CC. Schwefelsäure . . . . . . = 0,087594 Grm. N
Zurücktitrirt mit 18,5 CC. Barytwasser *) . . . . = 0,047101 Grm. N

ergaben für 0,3318 Grm. Substanz = 0,040493 Grm. N = 12,20 %
Reiner Natronkalk lieferte . . . . 13,77 %.

Also ein Verlust von nicht weniger als 1,57 %, der nur dadurch erklärt werden kann, dass eine ansehnliche Menge Ammoniak durch die vorgelegte lange Natronkalkschicht verbrannt wurde, während die reducirende Wirkung der organischen Substanz, die sich diesmal nur auf eine relativ kleine Menge Natronkalk erstreckte, diesen Verlust nicht zu decken vermochte.

III. Conglutin wurde mit ziemlich viel Natronkalk gemischt und eine mässig lange Schicht (etwa 18 Cm.) des letzteren vorgelegt.

20 CC. Schwefelsäure . . . . . . = 0,087594 Grm. N
Zurücktitrirt mit 20,3 CC. Barytwas. *) = 0,051684 Grm. N

0,2444 Grm. Conglutin = 0,035910 Grm. N = 14,69 %
Reiner Natronkalk hatte ergeben . . . . 14,96 %.

Der Verlust beträgt hier nur 0,27 %, weil offenbar die reducirenden und die oxydirenden Einflüsse sich nahezu das Gleichgewicht halten. Es darf demnach nicht Wunder nehmen, wenn auch bei Anwendung eines unreinen Natronkalks unter Umständen, die man aber nicht in der Gewalt hat, also rein zufälligerweise einmal richtige Resultate erzielt werden. Dass unter den gegebenen Verhältnissen eine Beimengung von Zucker, d. i. eine Vermehrung der reducirenden Substanz, eine Erhöhung der Stickstoffausbeute zur Folge haben muss ist wohl ohne Weiters einleuchtend. — Ich verkenne nicht das Lückenhafte dieser wenigen Versuche, deren Wiederholung nur erwünscht sein kann, glaube ihnen aber doch eine gewisse Beweiskraft

*) 1 CC. = 0,002546 Grm. N.

nicht absprechen zu dürfen, weil eben die Resultate mit den Ergebnissen einer höchst einfachen Vorerwägung im besten Einklang stehen.

Das Resultat meiner bisherigen Beobachtungen glaube ich daher schon jetzt in folgenden Sätzen ausdrücken zu können:

1. Die Methode der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp steht auch für die Albuminate der volumetrischen Methode an Zuverlässigkeit nicht nach, gleich viel ob man dabei mit titrirten Lösungen oder mit Platinchlorid arbeitet.

2. Reiner Zucker liefert beim Verbrennen mit reinem Natronkalk keine die Platinchloridlösung afficirenden Zersetzungsproducte.

3. Das Resultat der Stickstoffbestimmung der Albuminate durch Verbrennung mittelst Natronkalks wird durch eine Beimengung von reinem Zucker an sich nicht beeinflusst, wenn dieselbe auch für die praktische Ausführung der Analyse hier, wie bei sehr stickstoffreichen Substanzen überhaupt, gewisse Vortheile bietet.

4. Eine sorgfältige Prüfung des zu verwendenden Natronkalks ist unerlässlich, weil derselbe sehr häufig Nitrate oder Nitrite enthält, welche schon bei sehr geringer Menge im Stande sind, das Resultat der Analyse völlig unzuverlässig zu machen. Bei Anwendung von derartigem Natronkalk können je nach Umständen zu hohe, zu niedrige, durch Zufall aber auch mitunter richtige Resultate erhalten werden.

5. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Seegen und Nowak berechtigen vorläufig noch nicht dazu, die Resultate aller derjenigen Arbeiten über Albuminate in Zweifel zu ziehen, welchen die Erhebung der Stickstoffwerthe mittelst der Will und Varrentrapp'schen Methode zu Grunde liegt.

Laboratorium der Versuchsstation Poppelsdorf-Bonn,
im September 1873.

Ueber Jodbestimmung durch Fällung.

Von

Dr. F. Mohr.

Die Fällung des Jods durch Kupfer, und umgekehrt, ist von verschiedenen Seiten bemängelt worden. Der Fehler lag immer daran, dass gleichzeitig Stoffe vorhanden waren, welche lösend auf das Kupferjodür

wirkten. Fügte man Kupfervitriol hinzu, so nahm man das frei werdende Jod gewöhnlich durch unterschwefligsaures Natron weg, worin eben das Kupferjodür nicht unlöslich ist. Ebenso verhält es sich gegen starke Salzsäure. Die in Bd. 11, S. 397 dieser Zeitschrift mitgetheilte Fällung des Jods durch salpetersaures Thalliumoxydul erinnert mich an eine sehr genaue Fällung des Jods durch Kupferchlorür. Schon Fleischer hatte nachgewiesen, dass man Kupfer durch Jod vollständig fällen könne, wenn man das frei werdende Jod durch Zinnchlorür wegnimmt. Er benutzte dies Verfahren zur Bestimmung des Kupfers aus dem Jodür; es lässt sich aber noch besser zur Fällung des Jods selber benutzen.

Das sicherste Fällungsmittel für Jod ist eine Auflösung von Kupferchlorür in Salmiak. Man stellt sie am leichtesten dadurch dar, dass man das bei der Zuckerbestimmung gefällte Kupferoxydul gut ausgewaschen in Salzsäure löst, wobei sich viel Kupferchlorür ausscheidet, und durch Salmiak und Wasserzusatz diesen Niederschlag in Lösung bringt. Eine so concentrirte Flüssigkeit wird allerdings durch Wasserzusatz getrübt, kann aber sogleich wieder durch Salmiak geklärt werden, und das muss mit der kleinen zur Fällung verwendeten Flüssigkeitsmenge jedesmal geschehen, wenn das Jod aus dem Gewicht des Niederschlags bestimmt werden soll.

In 200 CC. klarer Flüssigkeit aus Kupferchlorür, Salmiak und Wasser brachte der erste Tropfen einer Jodkaliumlösung, welche 1 % Jod, in Gestalt von 1,308 Gramm Jodkalium im Liter, enthielt, sogleich eine starke Fällung hervor. Da aus derselben Pipette 32 Tropfen auf 1 CC. gingen, so enthielt dieser Tropfen $\frac{0,01}{32} = 0,0003$ Grm. Jod. Diese betragen auf 200 CC. Flüssigkeit $^3/_{2000000}$ Jod, die noch angezeigt wurden. Bei dieser vollständigen Fällung des Jods aus seinen löslichen Salzen bedarf man weder des Palladiums noch des Thalliums. Gegen Palladiumlösung zeigte sich eine etwas geringere Empfindlichkeit wie gegen die Kupferchlorürlösung. Eine sehr verdünnte Jodkaliumlösung wurde durch fernere Zusätze von Wasser immer mehr verdünnt und davon in 2 neben einander stehende Gläser gegossen, das eine mit verdünnter, durch Salmiak geklärter Kupferchlorürlösung, das andere mit Palladiumlösung geprüft. Gegen Ende zeigte das Kupferchlorür noch eine milchige Trübung, während die Palladiumlösung nichts mehr zeigte. Es ist ausserdem der Kupferchlorürniederschlag wasserfrei.

0,5 Grm. reines Jodkalium gab 0,576 Grm. Kupferjodür. $Cu_2J = 190,36$, darin sind enthalten 127 Jod; also Kupferjodür $\times$ 0,667 = Jod;

oder $^2/_3$ Jod und $^1/_3$ Kupfer. Obige 0,576 Grm. Kupferjodür enthalten also 0,3842 Grm. Jod; berechnet 0,3826 Grm. . 1 Grm. Jodkalium gab 1,149 Grm. Kupferjodür = 0,766383 Grm. Jod, berechnet 0,766 Grm. Diese Resultate sind vollkommen befriedigend. — Man lässt die Flüssigkeit nach Zusatz des Fällungsmittels eine Zeit lang zum Absetzen stehen und bringt sie auf ein gewogenes Filtrum, oder auf ein Filtrum, welchem ein anderes desselben Papieres gleich schwer gemacht worden ist. Beide Filtra werden in derselben Weise getrocknet und das leere dient als Gegengewicht oder Tara des gefüllten Filtrums.

Kupferbromür ist ebenfalls in Salmiak löslich; man kann also das Jod aus Gemengen von Chlor- und Brommetallen herausfällen.

Zur Bestimmung des Kupfers ist die Methode nicht zu empfehlen, da gerade aus einer Flüssigkeit, welche keinen Ueberschuss von Kupfersalz enthält, das Kupferjodür in einem Zustand niederfällt, der es ganz unfiltrirbar macht. Es läuft tagelang trüb durch das Filtrum, bis dies sich so verstopft, dass nur einzelne Tropfen in langen Zwischenräumen fallen. Zusätze von Alaun oder schwefelsaurem Chinin änderten dies Verhältniss nicht. Es fehlt aber auch nicht an guten Methoden zur Bestimmung des Kupfers.

Reagenspapiere.

Von

Dr. F. Mohr.

In vielen Fällen kann man Reactionen mit vorbereiteten Papieren anstellen, wie dies schon mit Lackmuspapier allgemein geschieht. Es lässt sich dies Princip im chemischen Laboratorium mit Vortheil erweitern, da es viel leichter ist, einen Papierstreifen mit einem Glasstabe zu betupfen, als eine Reaction in einer Probirröhre anzustellen. Der grösste Vortheil besteht darin, dass man zur Prüfung so wenig Substanz gebraucht, dass selbst eine quantitative Analyse davon nicht beeinträchtigt wird. Es möge deshalb hier eine Anzahl solcher Papiere beschrieben werden.

1. Für Säuren und Alkalien.

a) Das Lackmuspapier ist allgemein angewendet. Die Lackmuskuchen werden erst heiss mit starkem Weingeist erschöpft, dann mit kaltem

destillirtem Wasser ausgezogen und mit diesem Auszug Schreibpapier auf einer Seite bestrichen. Man lässt trocknen. Das trockne Papier muss mit destillirtem Wasser auf einer Glasplatte abgewaschen werden, um freies Alkali zu entfernen. Rothes Lackmuspapier wird aus blauem durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure dargestellt und auch dieses nach dem Trocknen mit destillirtem Wasser abgewaschen, um die freie Säure zu entfernen. Man erreicht dadurch den höchsten Grad von Empfindlichkeit.

Für undurchsichtige und gefärbte Flüssigkeiten bereitet man es aus Filtrirpapier, wo sich neben dem Niederschlag ein feuchter Wasserkranz bildet, welcher die Farbenwandlung zeigt. Ist beispielsweise die Flüssigkeit von gefällten Schwefelmetallen oder Eisenoxyd ganz undurchsichtig, so erhält man auf Schreibpapier gar keine Reaction, als erst nach dem Abspritzen. Das Filtrirpapier muss vorher mit Salz- oder Salpetersäure ausgezogen sein. Für Säuren und Alkalien zugleich stellt man ein Papier dar, welches in langen Streifen halb blau und halb roth ist. Die ganzen Bogen blaues trocknes Lackmuspapier bestreicht man mit einem Pinsel, der in verdünnte Säure getaucht ist, längs eines Lineals so, dass rothe Streifen von 10 bis 12 ^{mm} Breite entstehen und dazwischen lässt man eben solche blaue Streifen stehen. Nach dem Trocknen schneidet man mit einer Papierscheere die Streifen in der Mitte durch, wodurch die eine Hälfte roth, die andere blau ist. Taucht man diese Papiere in eine Flüssigkeit, so hat man die Antwort neben einander stehen.

b) Curcumapapier, zu Pettenkofer's Kohlensäure-Bestimmung, bereitet man aus Filtrirpapier, indem man Streifen desselben durch einen ziemlich starken weingeistigen Auszug der Curcumawurzel hindurch zieht, im Dunkeln trocknet und in Mappen aufbewahrt.

Die Curcumawurzel enthält zwei gelbe Farbstoffe, von denen der eine in Wasser, der andere harzige in Weingeist löslich ist. Der im Wasser lösliche ist ganz unempfindlich gegen Alkalien und Baryt und es ist vortheilhaft, denselben vorher zu entfernen. Dies geschieht durch längeres Einteigen der ganzen Knollen in viel Regenwasser, welches man so oft erneuert, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr färbt und klar bleibt. Bei Anwendung von wenig Wasser löst sich auch ein Theil des harzigen Farbstoffes in der gesättigten Lösung des wasserlöslichen. Die ausgewaschenen Knollen werden getrocknet, etwas zerkleinert und dann mit Weingeist ausgezogen. Der harzige Farbestoff ist löslich in Kalihydrat und Barytwasser und darauf beruht die Bildung des Kranzes, während die mittlere Stelle des Tropfens sich entfärbt.

Cochenillepapier und Blauholzpapier haben vor gutem Lackmus keinen Vorzug. Der Farbenwechsel ist weniger schlagend. Ein mit einer Lösung von 1 jodsaurem Kali und 5 Jodkalium getränktes stärkehaltiges Schreibpapier ist sehr empfindlich gegen alle Säuren, wirkt aber nicht so schnell als Lackmus, kann also daneben entbehrt werden.

2. Für Eisenoxyd.

Schwefelcyankalium wird in verdünnter Lösung in Filtrirpapier eingesogen und getrocknet. Dies Papier bleibt weiss in der Mappe und gibt mit Eisenoxyd in Mineralsäuren einen roth-braunen, bei grosser Verdünnung gelblichen Fleck.

Ebenso Blutlaugensalz in reinem Filtrirpapier aufgenommen gibt mit Eisenoxydsalzen einen blauen Fleck; mit Kupferoxydsalzen einen braunrothen.

3. Für reducirende Körper.

Man findet nicht leicht ein Schreibpapier, welches nicht mit Stärke seine Dichtheit erlangt hat. Man erkennt es bestimmt, wenn verdünnte Jodlösung darauf einen blauen Fleck macht. Tränkt man solches Papier mit einer Auflösung von jodsaurem Kali in Kleesäure und lässt trocknen, so hat man ein allgemeines Reagens für alle sauerstoffaufnehmenden Körper. Dieselben reduciren die Jodsäure und machen Jod frei, welches mit der Stärke die blaue Farbe erzeugt. In dieser Art wirken schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron, Schwefelwasserstoff, Rhodankalium, Eisenoxydul, Kupferchlorür, Jodkalium, Blutlaugensalz und ähnliche Körper. Wegen dieser Vielseitigkeit verliert das Reagens viel an seinem Werthe. Nur wenn man sicher ist, dass andere Körper nicht vorhanden sind, kann man auf die Gegenwart eines bestimmten schliessen. So wird z. B. gebundenes Jod (Jodkalium) in einer millionfachen Verdünnung davon noch angezeigt. Bekanntlich hat schon Liebig den Zusatz von jodsaurem Kali zur Entdeckung von Jod vorgeschlagen, weil dadurch eine grössere Menge Jod, als die welche in der zu prüfenden Substanz vorhanden ist, ausgeschieden wird. Allein diese Reaction verliert jeden Werth, weil man der Abwesenheit der vielen oben genannten Stoffe nicht sicher sein kann. So wird obiges Papier von Speichel gebläuet, und man findet darin eine Bestätigung, aber keinen Beweis, dass im Speichel Schwefelcyankalium vorhanden ist. Schwefelwasserstoff würde ebenso wirken.

4. Für oxydirende Körper.

Stärkehaltiges Schreibpapier mit Jodkalium getränkt und getrocknet. Dies Papier nimmt während des Trocknens leider eine violette Farbe an,

besonders in einem chemischen Laboratorium. Man trocknet es vollständig, schneidet es in schmale Streifen und bringt diese in ein weithalsiges Glas, welches mit einem Glasstopfen verschlossen werden kann. Man zündet nun ein gewöhnliches Streichhölzchen mit Schwefel an und lässt die schweflige Säure in das verkehrt darüber gehaltene Glas mit dem Papier steigen und verschliesst sogleich mit dem Glasstopfen. Das Papier wird dann blendend weiss und ist zum Gebrauch bereit. Der ist nun leider wieder so vielfach, wie bei der vorigen Nummer. Chlor, Brom, Jod bringen natürlich den blauen Fleck hervor, ebenso Chromsäure, chromsaure Alkalien mit freier Säure, Eisenchlorid und Eisenoxydsalze, Kupferoxydsalze wegen Bildung von Kupferchlorür und Ausscheidung von Jod, salpetrige Säure, Ozon, Kaliumeisencyanür mit Salzsäure, Molybdänsäure u. s. w.

5) Für Ammoniak als Gas.

Verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydullösung in Filtrirpapier aufgenommen, ist schon von Otto empfohlen worden. Es entsteht durch gasförmiges Ammoniak ein grauer, bis schwarzer Fleck; gut ausgewaschenes rothes Lackmuspapier leistet durch Bläuung dasselbe.

6. Für Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien.

a) Bleizucker in Filtrirpapier eingesaugt.

b) mit Wismuthweiss bestrichenes Schreibpapier.

c) Geglättetes Visitenpapier, sogenanntes Polkapapier.

d) Kobaltchlorür in Filtrirpapier aufgesaugt.

Alle erzeugen mit Schwefelwasserstoff schwarze Flecke. In den Flüssigkeiten darf nicht zu viel freie Säure sein, in welchem Falle die Reactionen ausbleiben. Für freien Schwefelwasserstoff ist die Nase das feinste Reagens.

7. Für Metalle, die mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefärbte oder schwarze Niederschläge geben.

Man fälle essigsaures Zinkoxyd mit Schwefelwasserstoff, wasche aus, und streiche den noch feuchten Niederschlag mit einem breiten Pinsel auf Schreibpapier aus. Das getrocknete Papier ist ein Schwefelwasserstoffapparat in der Westentasche. Jede Mineralsäure entwickelt aus dem Schwefelzink Schwefelwasserstoff, welcher sogleich die vorhandenen Metalle fällt. Freie Essigsäure entspricht nicht der Bedingung, weil sie Schwefelzink nicht zersetzt; wohl aber Salzsäure und Schwefelsäure, vorzugsweise für Kupfer dienlich, doch neben andern Reagentien entbehrlich.

Die farblosen Papiere muss man einzeln mit dem Namen oder Zeichen des Körpers beschreiben, welcher darin enthalten ist. Man macht die Reactionen am entgegengesetzten Ende und schneidet die gebrauchten Stellen mit einer Scheere ab.

Behandlung von Lackmus.

Von

Dr. F. Mohr.

Man hat verschiedene Vorschläge gemacht, dem Lackmusauszug durch theilweise Sättigung des vorhandenen Alkalis, durch Behandeln mit Gyps u. s. w. eine grössere Empfindlichkeit zu geben. Trotz alledem bemerkt man beim Titriren mit ganz kohlensäurefreiem Alkali gegen Ende der Operation das Auftreten der violetten Farbe, welche das Erkennen des Endes so sehr erschwert. Da nun auch selbst bei Anwendung von Barytwasser dieser Uebelstand eintrat, so musste man nothwendig die kleine Menge Kohlensäure, welche die violette Farbe bewirkt, in die Lackmuslösung hinein gebracht haben. Sättigt man das überschüssige kohlensaure Alkali theilweise mit einer Säure, so bleibt doppelt kohlensaures Alkali in der Lackmuslösung zurück, welches bekanntlich die Farbe blau macht. Es kam also darauf an, die Kohlensäure ganz auszutreiben.

Erhitzt man frisch abgegossene und filtrirte Lackmuslösung und setzt tropfenweise Schwefelsäure zu, so tritt deutliches Aufbrausen in Gestalt eines sehr zarten Schaumes ein, und saugt man kohlensäurefreie Luft durch diese Lösung in Barytwasser hinein, so entstehen in dieser kräftige Fällungen von kohlensaurem Baryt. Man versetze deshalb die Lackmuslösung mit concentrirter Schwefelsäure, bis sie entschieden sauer und roth ist und erwärme sie bis zum Kochen, um alle Kohlensäure auszutreiben. Dann füge man rückwärts Barytwasser hinzu, bis eben eine blaue oder violette Farbe eintritt. Den schwefelsauren Baryt lässt man absitzen und giesst dann in ein anderes Gefäss ab.

Alle Lackmusauszüge filtriren sehr schlecht und langsam. Man kann das Filtriren ganz vermeiden, wenn man die Lackmuskuchen mit kaltem Wasser übergiesst, stehen lässt, dann ruhig abgiesst und endlich weiter wie oben verfährt. Die so vorbereitete Lackmuslösung enthält das Alkali

als schwefelsaures Salz; es lässt sich dies durch keine Behandlung entfernen; das Alkali soll nur nicht als Bicarbonat vorhanden sein.

Ich habe ferner bemerkt, dass eine mit Säure geröthete Lackmuslösung gar nicht zum Schimmeln und zur Bildung von schlüpfrigen Absätzen geneigt ist.

Titrirt man mit Alkali auf Blau, so wendet man blaue Lackmuslösung an; endigt man aber nach Gay-Lussac's Methode mit Roth, so wendet man rothe Lackmuslösung an. Es ist dadurch ganz der Fehler beseitigt, welcher von der Lackmuslösung selbst kommen kann.

Dass die Lackmuskuchen vor jeder Behandlung mit Wasser erst mehrmal mit Weingeist ausgekocht werden müssen, um einen schmutzigen, gegen Säuren unempfindlichen Farbstoff auszuziehen, ist bereits von anderer Seite bekannt gemacht worden.

Ein neues Eisensalz.

Von

Dr. F. Mohr.

Von unbekannter Hand wurde mir in einer Kapsel ein Eisensalz zugeschickt, welches so bezeichnet war:

$$»\left.\begin{matrix} NaO, SO_3 \\ FeO, SO_3 \end{matrix}\right\} 4\,HO = 183$$

lässt sich ohne Wasser abzugeben oder sonst zersetzt zu werden bei 100^0 C. trocknen.«

Da mir dieses Doppelsalz aus Glaubersalz und Eisenvitriol unbekannt war, dasselbe sich auch nicht in Gmelin's Handbuch aufgeführt fand, so war es für mich von Interesse, dasselbe näher zu untersuchen, zumal ich auch vermuthen konnte, dass es mir aus dem Grunde zugesandt war, um es mit dem von mir eingeführten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak zu vergleichen. Das zugeschickte Salz hatte eine rein lichtblaue Farbe und sah sehr gut aus. 1 Grm. desselben in Wasser und Schwefelsäure gelöst, erforderte 27,4 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon = 0,15344 Grm. Eisen = 15,344 %. Die obige Formel erfordert 15,300 % Eisen, was gut stimmt.

Um das Salz darzustellen, wurden 7 Theile Eisenvitriol und 8 Theile Glaubersalz gelöst und zum Krystallisiren hingestellt. Am andern Tage zeigten sich grüne Krystalle inmitten einer grossen Menge Nadeln von farblosem Glaubersalz. Es wurde deshalb mit einem starken Zusatz von

Eisenvitriol noch einmal krystallisirt, allein auch jetzt zeigten sich farblose Nadeln von Glaubersalz und darunter ein grünes Salz. Die mechanische Trennung beider war nicht vollständig zu erreichen. Ein Theil des mit Papier abgetrockneten Salzes wurde auf Eisengehalt gemessen. 1 Grm. des Salzes erforderte 26,8 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon = 15 % Eisen; also etwas weniger als oben.

Es wurde nun die Austrocknung im Wasserbade in einer Platinschale vorgenommen. Das Salz schmolz, indem sich ein fast farbloses, etwas gelbliches Salz ausschied. Nach dem Erkalten wurde die Farbe bläulich, doch nicht so schön wie bei dem mir zugeschickten Salz.

Das im Wasserbade getrocknete Salz zeigte 16,688 % Eisen. Der reine Eisenvitriol enthält 20,14 % Eisen. Es hat also die Austrocknung bei 100° C. nicht den gewünschten Erfolg gehabt.

Eine neue Austrocknung ergab ein Salz, von dem 1 Grm. 40 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon erforderte, also 22,4 % Fe, es war mithin an Eisengehalt höher als reiner Eisenvitriol. Die Austrocknung im Wasserbade gibt also kein constantes Salz.

Es wurde nun noch einmal Eisenvitriol zugesetzt und die Krystallisation nicht ganz abgewartet, um das Ausscheiden von Glaubersalz zu verhindern. Das so erhaltene Salz zeigte 16,8 % Fe. Es enthielt aber neben dem Doppelsalz noch unveränderten Eisenvitriol. Wenn demnach auch ein solches Doppelsalz von schwefelsaurem Natron-Eisenoxydul besteht, so hat es doch vor dem früher eingeführten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak nicht nur keinen Vorzug, sondern entschiedene Nachtheile. Zunächst bietet die Darstellung selbst nicht die geringste Garantie der Richtigkeit der Zusammensetzung, sondern diese muss erst durch eine Analyse festgestellt werden. Ferner bedarf es einer künstlichen Trocknung, die aber keine Sicherheit darbietet, so dass die auf der Kapsel gemachte Bemerkung eigentlich nicht richtig ist. Es hat auch das Eisen kein so einfaches Verhältniss zum ganzen Salze, wie bei dem Ammoniak-Doppelsalz, denn das Eisen beträgt bei ersterem $\frac{1}{6{,}54}$, bei letzterem $\frac{1}{7}$. Da das Salz nur aus einer viel überschüssigen Eisenvitriol enthaltenden Lösung krystallisirt, so ist es damit befeuchtet und erleidet beim Austrocknen eine geringe Veränderung, die ihm ein unschönes Aussehen gibt. Es kann demnach das neue Salz in keiner Weise als Titersubstanz benutzt werden, denn wollte man alle Proben der Richtigkeit anstellen, so wäre es einfacher metallisches Eisen aufzulösen, an dessen Stelle das Ammoniak-Doppelsalz empfohlen wurde.

Analytische Notizen.

Von

Hermann Kämmerer.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Industrieschule in Nürnberg.)

1. Ueber phosphorsaures Chromoxyd.

In den meisten Anleitungen zur systematischen qualitativen Analyse ist das Vorkommen des phosphorsauren Chromoxydes unberücksichtigt geblieben, obwohl manches Chromgrün des Handels Phosphorsäure enthält. In dem Artikel «Anorganische Analyse» von Birnbaum im «Neuen Handwörterbuch der Chemie» ist darauf Bedacht genommen und es kann bei Befolgung des dort angegebenen Ganges die an Chromoxyd gebundene Phosphorsäure nicht übersehen werden. Es kann dies dagegen sehr leicht geschehen, wenn man einen älteren Gang, etwa den in Will's Tafeln angegebenen, befolgt, wobei man Chromoxyd und phosphorsaures Chromoxyd zusammen in kalischer Lösung erhält. Wird diese gekocht, um das Chromoxyd auszufällen, so erleidet das phosphorsaure Chromoxyd eine völlige Zersetzung, es fällt, wovon ich mich durch viele Versuche überzeugt habe, keine Spur Phosphorsäure mit dem Chromoxyde nieder, und kann diese daher nur in dem kalischen Filtrate nachgewiesen werden. Es sollte daher die Prüfung dieses Filtrates auf Phosphorsäure niemals unterlassen werden.

2. Trennung des Baryums von Strontium und Calcium für qualitative Zwecke.

Zur Trennung des Baryums von Strontium und Calcium in dem systematischen Gange der qualitativen Analyse wird mit Recht als eine hinreichend genaue und sehr bequeme Methode die auf der Fällung des Baryums als $BaCrO_4$ beruhende vielfach angewandt. Einige Chemiker lassen die Carbonate der drei Metalle in Chlorwasserstoff lösen, dann zur Trockne verdampfen, um sie neutral zu erhalten, und dann mit neutralem chromsaurem Kalium fällen. Diese Art wird durch das Eindampfen zeitraubend und umständlich, ungenau durch den Kohlensäuregehalt des neutralen Kaliumchromats. Andere fällen direct die chlorwasserstoffsaure Lösung mit Ammoniak und saurem Kaliumchromat und bringen dadurch

Ammoniumsalze in die Flüssigkeit, welche die Löslichkeit des Baryumchromates merklich erhöhen und die Genauigkeit der Methode vermindern.

Man kann alle diese kleinen Uebelstände vermeiden, wenn man die durch Fällung mit Ammoniumcarbonat erhaltenen Carbonate statt in Salzsäure in Essigsäure löst und aus der essigsauren Lösung das Baryum mit neutralem Kaliumchromat fällt. Ich habe mich überzeugt, dass unter diesen Umständen die Fällung des Baryums eine so vollständige ist, als sie überhaupt durch Chromsäure erreicht werden kann. Man erhält in den Filtraten des Baryumchromates nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure und mehrstündigem Stehen stets eine geringe Trübung von ausgeschiedenem schwefelsaurem Baryum, gleichgültig, ob man aus neutraler, ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung fällte, doch ist die aus ammoniakalischer (resp. chlorammoniumhaltiger) Lösung erhaltene Fällung stets merklich stärker als die aus den beiden anderen Lösungen erhaltene. Fällt man aus essigsaurer Lösung mit saurem Kaliumchromat, so entsteht in dem Filtrate durch Schwefelsäure stets sogleich eine stärkere Trübung, als in den anderen Fällen. Man kann daher durch Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel und des neutralen Kaliumchromates zur Fällung in kürzerer Zeit und mit weniger Sorgfalt dieselbe Genauigkeit erreichen, wie mit den umständlicheren anderen Methoden, weshalb sie sich besonders für den Unterricht empfiehlt.

3. Ueber die Auffindung des Bors als Fluorbor.

Die empfindlichste Reaction zur Erkennung des Bors ist die durch Fluorbor der nicht leuchtenden Bunsen'schen Gasflamme ertheilte Färbung. Bei der bisher üblichen Methode, dieselbe durch Erhitzen der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelsäure und Flussspath am Platinöhr hervorzurufen, war das Bor nicht von anderen Elementen getrennt, die es begleiteten, und konnten diese dadurch, dass sie der Gasflamme selbst Färbungen ertheilten, zu einer weniger scharfen, zweifelhaften machen oder dieselbe völlig vereiteln.

Diese Gefahr kann leicht vermieden und eine überraschende Empfindlichkeit der Reaction erreicht werden, wenn man die zu untersuchende Substanz mit einer passenden Menge Kieselsäure oder Glaspulver innig gemengt in einem Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst, und die entweichenden Gase durch ein am äusseren Ende verengtes rechtwinkelig gebogenes Glasrohr oder eine Platinlöth-

rohrspitze in eine nicht leuchtende Bunsen'sche Flamme einströmen lässt. Bei sehr geringen Mengen von Bor ist es zweckmässig, um die Luft aus dem Apparate verdrängen und die ganze Menge des entstehenden Fluorbors in die Flamme treiben zu können, vor Ausführung des Versuches ein kleines Stück Marmor in das Reagensglas zu bringen, um einen continuirlichen Gasstrom zu erhalten.

4. Trennung von Jodsäure und Ueberjodsäure.

Das Baryumjodat geht sehr leicht mit kohlensaurem Ammonium und Ammoniak nach kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von kohlensaurem Baryum und Ammoniumjodat eine Umlegung ein, Baryumperjodat ist dagegen in ammoniakalischen Flüssigkeiten völlig unlöslich und wird durch kohlensaures Ammoniak und Ammoniak nicht zersetzt. Diese Reactionen sind so scharf, dass sie ebensowohl zur genauen quantitativen Trennung beider Säuren, wie auch zur Erkennung sehr geringer Beimengungen von Jodsäure in Ueberjodsäure benutzt werden können.

Das Baryumperjodat wird auch durch Ammoniumoxalat und Ammoniumsulfat bei Gegenwart von freiem Ammoniak, selbst bei längerem Kochen, nicht zersetzt. Das dreimetallische Bleiperjodat wiedersteht gleichfalls allen Zersetzungsversuchen durch die genannten Salze.

5. Ueber die Auffindung von salpetriger Säure und Salpetersäure im Wasser.

Die salpetrige Säure wird bei Untersuchung von Brunnen- und Quellwasser zumeist durch Schwefelsäure und Jodkaliumstärke nachgewiesen.*) Diese Reaction kann zu ganz falschen Resultaten führen, wenn das betreffende Wasser organische Substanzen enthält, welche die durch den Zusatz von Schwefelsäure frei gewordene Salpetersäure zu reduciren vermögen. Es kann dagegen bei Anwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure nur salpetrige Säure, nicht aber Salpetersäure entbunden werden, und eine darauf hin entstehende Bläuung nur von salpetriger Säure herrühren. Ich habe bei Untersuchung von 189 Brunnen- und Quellwassern in Nürnberg mittelst Essigsäure und Jodkaliumstärke nur in 6 derselben salpetrige Säure, zum Theil in ganz erstaunlichen Mengen,

*) Vergl. Fischer „Das Trinkwasser etc." pag. 24. — Auch in den „Studien zur Statistik der Wasser von Dr. E. List.

nachzuweisen vermocht, aber in 21 Wassern durch Schwefelsäure und Jodkaliumstärke eine mehr oder minder starke Bläuung fast augenblicklich oder nach wenigen Minuten erhalten; es konnte diese nur durch Reduction von Salpetersäure zu salpetriger Säure durch im Wasser gelöste organische Substanzen entstanden sein, da Essigsäure und Jodkaliumstärke keine Bläuung hervorriefen.

Es sind demnach sämmtliche Beobachtungen und Bestimmungen der salpetrigen Säure, welche mit Schwefelsäure ausgeführt wurden, wie diejenigen des Herrn List für »die Statistik der Wasser« völlig werthlos.

Ich fand es zweckmässig, bei qualitativen Wasseruntersuchungen die Prüfung auf salpetrige Säure und Salpetersäure in der Weise zu combiniren, dass 500 Grm. Wasser zuerst mit Jodkaliumstärke, dann mit Essigsäure, und wenn keine Reaction eintrat, schliesslich mit Schwefelsäure und Zink zur Prüfung auf Salpetersäure versetzt werden.

Verwendet man statt Zinkgranalien oder Zinkspähnen Zinkstaub zu diesem Zwecke, so findet die Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure, resp. die Bläuung der Jodstärke augenblicklich statt, und es wird bei einiger Uebung leicht gelingen, aus der Intensität der Bläuung einen Schluss auf den Grad der Verunreinigung des Wassers durch Salpetersäure und salpetrige Säure zu ziehen, während die Brucinfärbung bei ihrer grossen Empfindlichkeit und Abhängigkeit von der angewandten Menge Schwefelsäure weder eine beiläufige Schätzung der Salpetersäuremenge, noch die Unterscheidung von salpetriger Säure und Salpetersäure gestattet.

Es ist daher für Wasseruntersuchungen zur Auffindung von salpetriger Säure und Salpetersäure die Anwendung von Jodkaliumstärke zuerst in Combination mit Essigsäure und nachher mit Schwefelsäure und Zinkstaub als die sicherste und expediteste Methode zu empfehlen.

Ueber die Verunreinigung der Grundwasser.

Von

Dr. Carl Aeby in Bern.

Bei der Untersuchung städtischer Trinkwasser wird gewöhnlich deren Gehalt an Salpetersäure und salpetriger Säure als Maassstab für den

Grad der Verunreinigung in den Vordergrund gestellt, so dass viele Untersuchungen sich lediglich auf die Bestimmung dieser beiden Faktoren, unter Berücksichtigung eines grösseren oder geringeren Gehaltes an organischen Materien, beschränken. Wenn auch die Annahme unbedingt richtig ist, dass ein grösserer Gehalt an salpetersauren Salzen eine stärkere Verunreinigung durch Mineralsubstanzen und einen grösseren Gehalt an organischen Substanzen voraussetzt, so lehrt doch wiederum die Erfahrung, dass stark salpeterhaltige Sodwasser sich in sanitarischer Beziehung vielfach ganz unschädlich erweisen, und dass sie häufig nur sehr geringe Mengen organischer Materien enthalten, an deren Gegenwart sich die verdächtige Wirkung mancher Wasser knüpft. Es sind dies Wasser, welche bereits eine genügende Reinigung im Boden erfahren haben, dessen kräftig desinficirende Eigenschaften sich nicht nur auf rasche Bindung ammoniakalischer Stoffe und deren Ueberführung in salpetersaure Salze, sondern vor Allem auch auf die Beseitigung organischer Materien erstrecken.

In sanitarischer Beziehung bietet nun der Nachweis von Nitriten in Trinkwassern ein ganz besonderes Interesse, indem durch deren Gegenwart eine stärkere Verunreinigung durch Ammoniak und organische Substanzen, d. h. eine unvollständige Filtration durch den Boden, oder ein directer Erguss unreiner meist urinöser Flüssigkeiten angezeigt ist. Eine Reductionswirkung braucht nicht in Betracht gezogen zu werden, indem bei den vorherrschend oxydirenden Einflüssen des Bodens die salpetrige Säure nur als Uebergangsglied von Ammoniak in Salpetersäure, aber niemals als Reductionsprodukt, aufgefasst werden kann.

Eine Reihe von Beobachtungen hat mich nun belehrt, dass die Bildung von Jodstärke, bei Anwendung eines klar filtrirten Jodzinkstärkekleisters neben sehr verdünnter Schwefelsäure, in der Mehrzahl der Fälle nicht auf die Gegenwart von Nitrit, sondern von fein suspendirtem humussaurem Eisen zurückzuführen ist, das nach Art aller Ozonide bei Zusatz von Säure allmählich Jod in Freiheit setzt, während die Reaction auf Nitrite sofort einzutreten pflegt.' Aus diesem Grunde ist man, ohne gehörige Berücksichtigung dieser Verhältnisse, bei Anwendung des genannten Reagens häufig groben Irrthümern ausgesetzt, und selbst dann, wenn sich ein Wasser dem Auge nahezu als klar darstellt.

Es berichtigt diese Thatsache eine Angabe Schönbeins, nach welcher eine höchst verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd ein Mittel an die Hand geben soll die Gegenwart von Fermenten in

Trinkwassern nachzuweisen*), indem nach der Angabe des genannten Autors viele Trinkwasser die Eigenschaft besitzen Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Wasser und freiem Sauerstoff zu zerlegen, ohne sich letzteren anzueignen; und mit der katalytischen Wirkung von Fermenten sollte nun die Thatsache im Einklang stehen, dass ein Wasser nach dem Aufkochen die Fähigkeit verloren hat besagte Wirkung hervorzubringen.

Es ist nun klar, dass diese Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd nicht von organischen oder organisirten Stoffen ausgeht, sondern durch das fein suspendirte humussaure Eisen bedingt ist, das nach Art aller Ozonide sich mit Wasserstoffsuperoxyd als Antozonid in Eisenoxydul und Wasser umsetzt, unter Entbindung von freiem Sauerstoff; und die aufgehobene Wirkung nach dem Kochen findet ihre ebenso einfache Erklärung in dem Umstand, dass der beim Kochen gefällte kohlensaure Kalk das humussaure Eisen mechanisch niederreisst, und auf diese Weise als Klärungsmittel wirkt.

Eine weitere Behandlung dieses Themas liegt ausser dem Bereich unserer Aufgabe. Das Angeführte beweist deutlich, dass dem Eisenoxyd des Bodens als Reinigungsmittel eine wichtige Rolle zukommt, indem es organische Substanzen in Form von Humusstoffen niederlegt und unter dem rastlosen Einfluss des Sauerstoffs der vollständigen Oxydation entgegenführt.

Ueber Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den bei der Bestimmung der Phosphorsäure erhaltenen Filtraten.

Von

O. Maschke.

Seit einiger Zeit befolge ich zur Verarbeitung der bezeichneten Flüssigkeiten eine Methode, die sich ganz besonders dann empfiehlt, wenn in fortlaufender Weise grössere Quantitäten von Material zu Gebote stehen. Diese Methode beruht

1) auf Bildung von ammoniakhaltiger molybdänsaurer Kalkerde und

2) auf Zersetzung dieser Verbindung unter Abscheidung einer Ammoniak-Kalkerde-haltigen Molybdänsäure.

---

*) Siehe „Die letzten Arbeiten Schönbeins". Basel 1872.

Fällt man nämlich eine Lösung von molybdänsaurem Kali oder Natron bei Gegenwart eines Ammonsalzes durch Chlorcalcium oder salpetersaure Kalkerde und erhitzt zum Kochen, so wird — selbst aus verdünnten Flüssigkeiten — die Molybdänsäure so vollständig entfernt, dass die abfiltrirte und angesäuerte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff nur sehr schwach bräunliche Färbung gibt. Der entstandene weisse Niederschlag ist ammoniakhaltige molybdänsaure Kalkerde, die sich leicht absetzt, gut auswaschen lässt, den Ammoniakgehalt aber erst durch Glühen vollständig verliert.

Uebergiesst man nun molybdänsaure Kalkerde — mag sie Ammoniak enthalten, oder nicht — mit etwas Wasser, setzt soviel Salpetersäure hinzu, als gerade zur Lösung nöthig ist und erhitzt einige Minuten lang zum Kochen, so scheidet sich ein feiner gelblich weisser Niederschlag ab. Es ist Ammoniak-Kalkerde-haltige Molybdänsäure, sobald die molybdänsäure Kalkerde Ammoniak enthielt, oder nur Kalkerde-haltige Molybdänsäure, wenn reine molybdänsaure Kalkerde genommen wurde. Beim Lösen der molybdänsauren Kalkerde in Salpetersäure ist ein Ueberschuss der letzteren zu vermeiden; man setzt gerade so viel Säure hinzu, dass bei stetem Umrühren und schwachem Erwärmen eine klare gelbe Lösung entsteht. Ist diese Lösung concentrirt und enthält sie etwas zu viel Salpetersäure, so scheidet sich beim Kochen nur eine geringe Menge eines citronengelben Niederschlages ab, der unter dem Mikroskop als doppeltbrechende krystallinische Körner, oder als kurze Prismen oder Pyramiden erscheint. Bei noch grösserem Gehalt an Salpetersäure tritt durch Kochen nicht einmal Trübung ein.

Das Auswaschen der Kalkerde-haltigen Molybdänsäure durch Absetzenlassen geschieht anfänglich ohne Schwierigkeit, nachher aber bleibt der Niederschlag lange suspendirt und bildet eine milchige Flüssigkeit. Es ist dieses ein Zeichen, dass fast alle salpetersaure Kalkerde entfernt ist.

Gibt man zu einer solchen milchigen Flüssigkeit Ammoniak, so entsteht sofort klare Lösung, wenn Wasser in grosser Menge zugegen war; die Lösung trübt sich erst später unter Abscheidung von molybdänsaurer Kalkerde. Enthielt die milchige Flüssigkeit dagegen weniger Wasser, so entsteht keine klare Lösung, oder nur für sehr kurze Zeit, weil die Bildung von molybdänsaurer Kalkerde unter diesen Umständen sehr schnell erfolgt. Wird zur Lösung eine Ammoniakflüssigkeit verwendet, die eine

hinreichende Menge kohlensaures Ammoniak enthält, so scheidet sich kohlensaure Kalkerde statt molybdänsaurer Kalkerde ab.

Die gehörig ausgewaschene Kalkerde-haltige Molybdänsäure schrumpft beim Trocknen sehr stark zusammen und bildet dann ziemlich harte, auf dem Bruche gelblich weisse Stücke, die beim Uebergiessen mit Wasser zerfallen und sich aufblähen. Durch Erhitzen auf Platinblech zeigen sie eine vorübergehende grünliche, bis blauschwarze Färbung, wenn die Säure ammoniakhaltig war. Die trockne Säure löst sich dem Augenschein nach nicht in verdünntem Ammoniak, fügt man aber noch überschüssige Salpetersäure oder Salzsäure hinzu und erwärmt gelinde, so tritt nach einiger Zeit vollständige Lösung ein.

In einer solchen salpetersauren Lösung habe ich den Kalkerdegehalt durch Zusatz von Oxalsäure und überschüssigem Ammoniak zu bestimmen gesucht. Für zwei, besonders gefällte und bei 115° C. getrocknete Mengen von Kalkerde-haltiger Molybdänsäure erhielt ich 2,4 — 3,2 % Kalkerde. Diese Zahlen können nur annähernd richtig sein, da wegen vorhandenen Ammoniak-Gehaltes — auf den ich erst bei diesen Bestimmungen aufmerksam wurde — das Gewicht der Substanz beim Trocknen nicht constant blieb, und da ferner die für die Wägung erhaltene kohlensaure Kalkerde geringe Beimengungen von Molybdänsäure zeigte. —

Die Ausführung der besprochenen Methode im Grossen geschah wie folgt:

Die Molybdänsäure-haltigen sauren Flüssigkeiten wurden klar in Töpfe abgegossen und darin Marmorstücke in Weidenkörbchen so aufgehängt, dass diese von der Flüssigkeit genügend bedeckt waren. Nach geschehener Einwirkung versetzt man die Flüssigkeit mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und erhitzt in einem eisernen Kessel sofort zum Sieden. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so giesst man die darüberstehende Flüssigkeit weg, süsst den Niederschlag mit etwas Wasser aus, bringt ihn auf ein Filtrum und trocknet ihn schliesslich an einem warmen Orte.

10 Theile dieser trocknen molybdänsauren Kalkerde werden nun mit 20 Theilen Wasser übergossen und unter Umrühren und ganz gelindem Erwärmen mit 30 Theilen Salpetersäure von 1,18 sp. Gew. versetzt. Die klare Lösung erhält man in einer Porzellanschale oder in einem Kolben wenige Minuten lang im Sieden. Die abgeschiedene Kalkerde-haltige Molybdänsäure lässt man absitzen, giesst die darüberstehende noch stark molybdänsäurehaltige Lauge ab und wäscht durch Decantiren so lange mit

destillirtem Wasser aus, bis die Flüssigkeit sich schwer zu klären anfängt. Den feuchten Niederschlag löst man in verdünnter, kohlensäurehaltiger Ammoniakflüssigkeit, die ich aus 1 Theil kohlensaurem Ammoniak, 50 Theilen Ammoniakflüssigkeit von 0,96 sp. Gew. und 150 Theilen Wasser bereite. Nach vollständigem Absitzen der kohlensauren Kalkerde wird filtrirt, das Filtrat im Wasserbade eingetrocknet und so lange erhitzt, als der Rückstand noch stark nach Ammoniak riecht. Zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks gehört eine weit höhere Temperatur.

Die Ausbeute an Molybdänsäure beträgt 70—80 %. Sämmtliche Waschwasser aber werden vereinigt, mit Ammoniak versetzt und bis zum Sieden erhitzt; die sich abscheidende molybdänsaure Kalkerde kann dann zur nächsten Arbeit aufgehoben werden.

Erkennung der Molybdänsäure.

Von

O. Maschke.

Nach Schönn*) entdeckt man kleine Mengen von Molybdänsäure und ihren Verbindungen durch die Blaufärbung beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in einem Porzellanschälchen.

Diese Prüfung wird ausserordentlich bequem und gewinnt bedeutend an Sicherheit, wenn man folgendermaassen verfährt:

Man tupft etwas concentrirte Schwefelsäure auf ein muldenförmig gebogenes Platinblech, bringt eine kleine Menge der zerriebenen Substanz in die Schwefelsäure, erhitzt bis zu recht lebhaftem Dampfen, lässt erkalten und haucht nun wiederholt auf das Platinblech.

Waren nach dem blossen Erkalten nur geringe blaue Flecken sichtbar, so tritt nach dem Anhauchen eine sehr bedeutende Blaufärbung der Schwefelsäure ein.

Bei erneutem Anheizen des Platinbleches verschwindet die blaue Farbe sogleich, erscheint jedoch beim Erkalten wieder; auch durch Hinzufügung von verhältnissmässig vielem Wasser tritt gänzliche Entfärbung ein.

---

*) Diese Zeitschrift 8, 379.

Ist alle Schwefelsäure verdampft, so hört die Reaction natürlich auf, kann jedoch bei erneutem Zusatz von Schwefelsäure wieder hervorgerufen werden, so lange eben noch Molybdänsäure vorhanden ist.

Der ganze Hergang ist also wohl der, dass sich unter Entwickelung von Sauerstoff etwas Molybdänoxyd bildet und dass das schwefelsaure Molybdänoxyd nur bei einem gewissen Wassergehalt und bei niederer Temperatur eine intensiv blaue Farbe zeigt.

Blaue Molybdänsäurelösung als Reagens.

Von

O. Maschke.

Uebergiesst man molybdänsaure Kalkerde mit soviel verdünnter Salzsäure, dass bei schwachem Erwärmen klare Lösung erfolgt, fügt dann etwas Zucker hinzu und erhitzt zum Kochen, so entsteht sehr bald eine tief dunkelblaue Flüssigkeit. Statt des molybdänsauren Kalkes kann man natürlich auch molybdänsaures Ammoniak, Kali oder Natron verwenden; man setzt dann soviel Salzsäure hinzu, dass auf einer polirten Marmorplatte deutliches, aber nicht heftiges Brausen stattfindet. Fügt man nach dem Erkalten der Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von Chlornatrium oder Chlorcalcium hinzu, so bildet sich ein schwarzblauer, in der Flüssigkeit schwer zu erkennender Niederschlag. Man kann diesen Niederschlag als eine Verbindung von Molybdänsäure mit Molybdänoxyd ansehen; er löst sich mit grosser Leichtigkeit nicht allein in Wasser, sondern auch in Alkohol und besitzt eine ausserordentlich stark tingirende Kraft.

Zur Darstellung der wässrigen Lösung benutzte ich folgende Gewichtsverhältnisse: 3,0 Grm. molybdänsaure Kalkerde, 250 CC. Wasser, Salzsäure soviel, als zur Lösung erforderlich und 2,0 Grm. Rohr- oder Traubenzucker. Nach dem Eintreten der dunkelblauen Farbe wird das Kochen circa 5 Minuten fortgesetzt. Ist der Niederschlag durch Chlorcalcium oder durch Chlornatrium erzeugt, so wäscht man ihn auf dem Filtrum zuerst mit dem Fällungsmittel und dann mit etwas Wasser aus. Sobald tief dunkelblaue Tropfen abfliessen, wirft man Filtrum nebst Inhalt in eine grössere Menge destillirten Wassers und verdünnt schliesslich auf 250 CC.

Die blaue Lösung wird von kaustischen Alkalien und von oxydirenden Substanzen, wie Chlor, salpetrige Säure,

Wasserstoffsuperoxyd, Uebermangansäure ausserordentlich leicht entfärbt.

Salzsäure von 1,124 sp. Gew. erzeugt einen blauen Niederschlag, während die darüberstehende Flüssigkeit farblos ist.

Stark verdünnte Salzsäure bewirkt keinen Niederschlag, es tritt aber nach vielen Stunden eine merkbare Entfärbung ein, wenn man zur Säure soviel blaue Molybdänsäurelösung fügt, dass die Flüssigkeit beim Hindurchblicken in der Längsachse des Reagensglases nur schwach bläulich erscheint. Enthält die Säure Spuren von freiem Chlor, so geschieht die Entfärbung in wenigen Secunden oder Minuten.

Schwefelsäure von 1,840 sp. Gew. bewirkt keinen Niederschlag, doch nimmt die Farbe der Flüssigkeit eine andere Nuance an.

Stark verdünnte Schwefelsäure verhält sich wie stark verdünnte Salzsäure.

Salpetersäure von 1,185 sp. Gew. bewirkt in kurzer Zeit Entfärbung. Stark verdünnte Salpetersäure verhält sich wie stark verdünnte Salzsäure. Sind Spuren von salpetriger Säure zugegen, so tritt sehr schnelle Entfärbung ein.

Verdünnte Essigsäure bewirkt keine Entfärbung.

Verdünnte Lösungen von Chlorcalcium, Chlornatrium oder Chlorammonium verhalten sich indifferent.

In stark verdünnten Lösungen von Eisenoxyd entsteht sehr bald Entfärbung, in denen des Oxyduls Trübung.

Ich habe versucht, die blaue Molybdänsäurelösung zur Erkennung der salpetrigen Säure in Brunnenwassern zu benutzen. Man versetzt das Wasser zu diesem Zwecke am besten wohl mit etwas Aetznatron. Nach dem Abfiltriren fügt man soviel Essigsäure hinzu, dass nur noch schwach alkalische Reaction vorhanden ist. Von dieser Flüssigkeit füllt man ein Reagensgläschen bis etwa $^3/_4$, setzt circa 6—10 Tropfen verdünnte Essigsäure und 1—2 Tropfen der blauen Molybdänsäurelösung hinzu, so dass beim Hindurchsehen parallel der Längsachse des Glases und bei weisser Unterlage nur eine sehr schwach blaue Farbe erscheint. Enthält das Wasser auch nur wenige Zehntel eines Milligramms salpetriger Säure in 1 Liter, so darf man auf eine Entfärbung innerhalb einer Stunde rechnen. Die Schnelligkeit und Schärfe der Reaction nimmt aber sehr bedeutend zu, wenn man die gemischte Flüssigkeit kurze Zeit gelinde erwärmt. Mit Essigsäure angesäuerte und dann sehr schwach blau gefärbte Lösungen

von salpetrigsaurem Kali, die in 1 CC. $^1/_{10}$-Milliontel Gramm salpetrige Säure enthielten, entfärbten sich nach gelindem Anwärmen in wenigen Minuten. Man sieht hieraus, dass die blaue Molybdänsäurelösung der Jodkaliumstärkelösung fast Concurrenz machen könnte. Starkes und langes Erhitzen der Flüssigkeit ist nicht rathsam; es scheint, dass dann andere Substanzen ebenfalls entfärbend wirken. Jedenfalls bedarf dieser Punkt noch einer sorgfältigeren Untersuchung.

Die wenigen Versuche, welche ich bisher über Titrirung der salpetrigen Säure mittelst blauer Molybdänsäurelösung machen konnte, haben mir durchaus ungenügende Resultate gegeben. Da man aber unter der Voraussetzung, dass 1 Aeq. Uebermangansäure 5 Aeq. Molybdänoxyd entspricht, leicht und scharf den Gehalt an Molybdänoxyd durch Titriren mit übermangansaurem Kali bestimmen kann, so wäre es vielleicht möglich, bei genügend langer Einwirkung der blauen Molybdänsäurelösung, deren Dauer experimentell zu bestimmen wäre, oder bei Anwendung einer gewissen Temperaturerhöhung und durch Zurücktitriren mit übermangansaurem Kali eine befriedigende Bestimmung der salpetrigen Säure zu erreichen.

Was die Haltbarkeit der blauen Lösung betrifft, so scheint sie nicht sehr bedeutend zu sein, wenigstens war die Farbe derselben in einer mit Glasstöpsel versehenen grösseren Flasche innerhalb mehrerer Monate recht merklich abgeblasst; diesem Uebelstande dürfte aber wohl durch sorgfältigeren Verschluss und Aufbewahrung in kleinen fast vollen Gläsern vorgebeugt werden können.

Breslau, September 1873.

Ueber Veränderlichkeit der Spectra glühender Gase.

Von

Ottokar Schenk.

Da die Feststellung der Spectra der durch den galvanischen Strom in glühenden Zustand versetzten Gase so auffallend divergirende Resultate zu Tage fördert, so liegt die Vermuthung nahe, dass eben diese Spectra durch chemische und physikalische Nebenumstände derart beeinflusst werden, dass die für eine entscheidende Feststellung charakteristischer Momente derselben unbedingt nothwendige Continuität dadurch sehr in Frage gestellt wird. —

Die Art der Einwirkung solcher Nebenumstände an einigen Gasen womöglich festzustellen, war mir Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen, deren Resultate in Kürze darzulegen der Zweck dieser Arbeit ist.

Die von mir bis jetzt angestellten Versuche ergaben, dass hauptsächlich folgende Umstände auf die Veränderlichkeit des Gasspectrums von entschiedenem Einflusse sind:

a) die Dichte des zu untersuchenden Gases;

b) die Stärke des das Gas erhitzenden galvanischen Stromes, sowie die Art der Entladung und die durch dieselbe bedingte Temperaturveränderung;

c) die Dicke der strahlenden Schicht und endlich

d) die chemische Constitution und Reinheit des zu untersuchenden Gases.

Was den Umstand a betrifft, so verband ich genau nach dem Vorgange Wüllner's die das glühende Gas enthaltende Röhre mit einer Sprengel'schen Luftpumpe und erhielt auch vollkommen mit seinen Erfolgen übereinstimmende Resultate.

Am auffallendsten zeigten sich die charakteristischen Aenderungen beim Wasserstoffe, der bei dem höchsten erreichbaren Druck (2200^{mm}) ein vollkommen ununterbrochenes Spectrum gab, welches eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Spectrum fester Körper zeigte, und sich von demselben nur insoweit unterschied, als die hellen Partien des Spectrums anders vertheilt waren. Das Ende des Spectrums befindet sich nach der Nomenclatur Plücker's etwas hinter $H\gamma$ im Violett. Von den dem Wasserstoff eigenthümlichen Linien $H\alpha$, $H\beta$ und $H\gamma$ ist die Linie $H\alpha$ die einzig sichtbare, jedoch auch diese nur in sehr undeutlichem Grade, da ihr keine scharfe Trennung von dem sie umgebenden dunklen Theile des Spectrums eigen ist. Bei Verminderung des Gasdruckes wird das Spectrum nach und nach lichtärmer, und die Trennung der $H\alpha$ von dem übrigen Theil des Spectrums wird durch eine zwischen dieser Linie und dem übrigen Spectrum sich ausdehnende Partie vervollständigt.

Die weitere Verdünnung des Gases bis auf den Druck von 570^{mm} bewirkt keine sichtbare Veränderung, und die nun bei fernerem Evacuiren stattfindenden Modificationen sind nachstehend schematisch dargestellt:

570^{mm}. Es treten im Grün deutlich unterschiedene Schattirungen auf.

$560-70^{mm}$. Die Schattirungen werden intensiver und dehnen sich über weitere Gränzen aus. Die Linien $H\alpha$, $H\beta$ und $H\gamma$ treten deutlich sichtbar hervor und $H\alpha$ ist scharf begränzt.

70^{mm}. Neben $H\alpha$ treten gelbe und vor $H\beta$ grüne Streifen auf,

welche im ersten Falle von Hα durch ein dunkles Feld getrennt sind, während die letzteren sich auf grünem Grunde befinden.

65^{mm}. Die Partie Hα bis Hγ ist schwachblau erleuchtet.

30^{mm}. Die charakteristischen Linien Hα, Hβ und Hγ leuchten auffallend hell, jedoch ist eine rapide Schwächung des Spectrums gegen Violett hin bemerkbar, die bei Grün schon so maassgebend ist, dass der grüne Untergrund gänzlich verschwindet und nur noch die 4 hellen Linien sichtbar sind.

5^{mm}. Ausser den constant bleibenden charakteristischen Linien sieht man nur noch hie und da im Gelben und Grünen helle Streifen aufblitzen.

Bei weiterer Verdünnung etwa bis zu den Bruchtheilen eines Millimeters treten, so lange dieselbe noch nicht den höchsten Grad erreicht hat, die charakteristischen Linien immer mehr in den Hintergrund, und das ganze Spectrum wird auffallend heller und geht aus dem charakteristischen Linienspectrum in ein aus sechs durch dunkle Felder deutlich getrennte Partien bestehendes Bänderspectrum über.

Tritt endlich der höchste, überhaupt erreichbare Grad der Verdünnung ein, so treten an die Stelle je einer durch ein dunkles Feld getrennten Partie des vorherbeschriebenen Bänderspectrums eine Gruppe prachtvoller Linien hervor, die zeitweise wieder verlöschen, um dem, bei höherem Drucke herrschenden Bänderspectrum Platz zu machen.

Sowohl Sauerstoff als Stickstoff und Kohlensäure zeigen ähnliche Veränderungen, die für jede specielle Gasart einzeln durchzuführen ich um so mehr hier Abstand nehme, als ich im Begriffe bin, eine systematisch geordnete Darstellung der Spectra einer Reihe von Gasen vorzubereiten.

Angström, der trotz der mit äusserster Genauigkeit und Präcision durchgeführten Spectraluntersuchungen Plücker's, Hittorf's und Wüllner's der Ansicht von der Veränderlichkeit des Spectrums eines und desselben Gases mit dem Einwurfe entgegentrat, dass die von den eben genannten Autoren angewandten Gase nicht vollkommen chemisch rein gewesen, und in dem von Plücker angewandten Gase die Anwesenheit von Acetylen und Schwefel vermuthet, führt als Beleg für seine Ansicht die auffallende Veränderung des unreinen Luftspectrums an, welches derselbe bei progressiver Verdünnung der in einer Geissler'schen Röhre eingeschlossenen atmosphärischen Luft beobachtete.

Wüllner widerlegte diese Ansicht Angström's durch eine Reihe

von Versuchen mit kohlehaltigen Gasen, wobei die Unähnlichkeit des Plücker'schen Wasserstoffspectrums mit den Spectren obenerwähnter Gase zur Genüge dargethan wurde.

Es kann nun als erwiesen angenommen werden, dass die Veränderung des Gasdruckes von entschiedenem Einflusse auf das Spectrum des betreffenden Gases ist, und es wäre lebhaft zu wünschen, dass bei allen künftigen derartigen Untersuchungen die Druckverhältnisse der in der Geissler'schen Röhre eingeschlossenen Gase eine entsprechende Berücksichtigung fänden.

Was die beiden übrigen Umstände b und c betrifft, so bedingen sie sich gegenseitig in so hohem Grade, dass sie wohl unter Einem abgehandelt werden können.

Die Art der Entladung kann eine 2fache sein, entweder die funkenlose oder die Funken-Entladung.

Die bei ersterer auftretende Temperatur ist jedenfalls geringer als im letzteren Falle, jedoch immerhin weit höher als alle anderen durch jedwedes Mittel hervorgebrachten Temperaturen, was schon dadurch zur Genüge bewiesen wird, dass man durch keine andere Wärmequelle als eben durch den elektrischen Strom Gase in glühenden Zustand versetzen kann. Was die Art des Spectrums betrifft, so coincidirt das Spectrum des unter hohem Drucke stehenden Gases bei funkenloser Entladung mit dem Spectrum ebendesselben Gases bei niedrigem Drucke und Funken-Entladung.

Untersucht man nun das Spectrum ein und desselben Gases bei ein und denselben Druckverhältnissen einmal bei funkenloser Entladung und ein andermal bei Funken-Entladung, so unterscheiden sich die beiden Spectra nur durch die im letzteren Falle brillanter auftretenden Spectrallinien. —

Um nun die Abhängigkeit des ersten Umstandes von dem zweiten klar zu machen, kommen vorerst die Dicke der strahlenden Schicht bei den verschiedenen Entladungen, dann die Bedingungen, welche die eine oder andere Entladung nach sich ziehen, in Betracht.

Bei der Funkenentladung sind es immer nur wenige Gastheilchen, welche, durch den Funkenstrom erhitzt, die das Spectrum hervorrufende Lichtausstrahlung bedingen, während dies bei der funkenlosen Entladung nicht der Fall ist, da durch diese die ganze zur Untersuchung gelangende Gasmasse in glühenden Zustand versetzt wird.

Die Schattirungen des Bänderspectrums bei der funkenlosen Entladung finden in der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Spectrums ihren Grund, welches die geringsten Unterschiede im Emissionsvermögen für das Licht von verschiedenen Wellenlängen der zum Glühen erhitzten Gase erkennen lässt.

Im Allgemeinen resultirt aus den Versuchen Wüllner's und Angström's der Grundsatz, dass das Bänderspectrum der den Funkenstrom umgebenden und zuerst von Angström beobachteten Lichthülle angehöre, während das Linienspectrum dem eigentlichen Funken selbst eigen ist.

Was nun schliesslich den Punkt d betrifft, so ist die Feststellung des Einflusses dieses Umstandes schon dadurch äusserst erschwert, dass man nur in den seltensten Fällen mit apodictischer Gewissheit die chemische Reinheit des zu untersuchenden Gases annehmen kann, da es selbst bei dem präcisesten Vorgange bei Anfertigung der Röhren äusserst schwierig zu verhindern ist, dass Gastheilchen in der Röhre festhaften, welche genügen das Spectrum derartig zu verändern, dass ein Wiedererkennen desselben unmöglich wird.

Ich schliesse mit der Hoffnung, bis zu meiner nächsten diesfälligen Arbeit soviel entsprechendes Material gesammelt zu haben, um einen möglichst klaren Einblick in die so mächtigen Veränderungen der Spectra ein und desselben Gases, bei Einwirkung obenerwähnter Umstände, gewinnen zu können.

Ueber die Bestimmung des Chlors und der Alkalien in vegetabilischen und animalischen Substanzen.

Von

H. Behaghel von Adlerskron.

Herr Mag. G. Bunge hatte bei Gelegenheit der Ausführung einer Reihe von Aschenanalysen, deren experimentelle Daten er mir bereitwilligst zur Verfügung stellte, die Beobachtung gemacht, dass, wenn er ein und dieselbe organische Substanz das eine Mal mit Baryt, das andere Mal mit kohlensaurem Natron einäscherte, er im ersten Fall immer weniger Chlor erhielt, als im andern. So ergab die Analyse von Rindfleisch, welche nach beiden Methoden ausgeführt worden war, folgende Werthe:

beim Einäschern mit Baryt	1. 0,0309 %	Cl.
	2. 0,0297 %	«
beim Einäschern mit NaO, CO_2	1. 0,0664 %	«
	2. 0,0673 %	«

Bei der Analyse eines sauren Harns fielen die Werthe der Chlorbestimmung ebenfalls niedriger aus, wenn der Harn mit Baryt eingeäschert und in der Asche das Chlor bestimmt wurde, als wenn das Chlor direct mit Silberlösung*) aus dem Harn ausgefällt ward.

50 CC. Harn gaben direct gefällt:

1. auf einem gewogenen Filter	0,3166	Grm. AgCl
geglüht	0,3144	« « «
2. auf einem gewogenen Filter	0,3157	« « «
geglüht	0,3110	« « «

50 CC. desselben Harns dagegen mit Baryt eingedampft und eingeäschert gaben nur:

1. 0,2823 Grm. AgCl
2. 0,2952 « « «
3. 0,2687 « « «

Vorstehende Angaben zeigen in höchst auffallender Weise, dass die Methode der Einäscherung mit Baryt hinsichtlich der Chlorbestimmung unzuverlässige Resultate gibt, während durch einen Zusatz von kohlensaurem Natron**) jedem Verlust an Chlor vorgebeugt werden kann.

Ein Vergleich der in Wolff's »Aschenanalysen« zusammengestellten Analysen lässt ebenfalls die Unsicherheit, welche in der Chlorbestimmung herrscht, deutlich erkennen, denn unter den vielen von ein und demselben Stoff aufgeführten Analysen finden sich nur wenige, in denen die Werthe für's Chlor übereinstimmen.

Bei der hohen Bedeutung, welche die genaue Ermittelung des Chlorgehalts der vegetabilischen und animalischen Stoffe für die Physiologie

---

*) Die Methode der Analyse siehe Zeitschrift für Biologie, Bd. IX, Heft 1. G. Bunge: „Ueber die Bedeutung des Kochsalzes und das Verhalten der Kalisalze im menschlichen Organismus", unter dem Abschnitt: Methode der Harnanalyse, Chlorbestimmung.

**) Vgl. H. Rose: Ueber die quantitative Bestimmung der unorganischen Bestandtheile in den org. Substanzen. Pogg. Ann. Bd. 80 pag. 108—111 1850 und R. Weber: Ueber die Aschenanalysen, welche nach der Methode der Verkohlung und dem Auslaugen der Kohle ausgeführt worden sind etc. Pogg. Ann. Bd. 81 pag. 405.

und Ernährungslehre hat, schien es von Wichtigkeit, über den Grund dieser Schwankungen in den Angaben des Chlors Aufschluss zu erhalten und womöglich eine Methode anzugeben, welche die genaue Bestimmung desselben gestattet und zugleich den Vortheil der bisherigen Methode gewährt, alle Aschenbestandtheile bequem in einer Portion bestimmen zu können, ein Umstand, der bei den oft nur sehr geringen zu Gebote stehenden Mengen von praktischer Bedeutung ist. Ich ging daher gerne auf den Vorschlag des Herrn Mag. G. Bunge ein, die jetzt fast allgemein übliche Methode der Einäscherung organischer Substanzen mit einem Zusatz von Baryt- oder Kalkhydrat in Bezug auf die Ermittelung des Chlors und der Alkalien einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Strecker*), der zuerst einen Zusatz von Barythydrat zu der einzuäschernden Substanz empfahl, hatte sich durch einen Versuch davon überzeugt, dass in diesem Fall kein Chlorverlust stattfindet. Er äscherte 0,696 Grm. Chlornatrium und 0,647 Grm. krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron mit 1 Grm. Barythydrat und 10 Grm. Zucker ein. Die Asche gab 1,701 Grm. $AgCl = 0{,}694$ Grm. $NaCl$ und 0,321 Grm. $2\,MgO, PO_5 = 0{,}642$ Grm. pyrophosphorsaures Natron. Dass dieser Versuch, im Widerspruch zu Bunge's Erfahrung, ein so gutes Resultat ergab, konnte seinen Grund in dem Umstande haben, dass die Menge der organischen Substanz im Verhältniss zu der des Chlornatriums äusserst gering war, ein Verhältniss, wie es sich in den wenigsten Aschen vorfindet, während die Quantität des Barythydrats im Vergleich zu der Menge des pyrophosphorsauren Natrons recht bedeutend war.

Bei der Lösung dieser Aufgabe kam es daher vor Allem darauf an, durch directe Versuche die Frage zu entscheiden: **ist ein Zusatz von Baryt oder Kalk in grossem Ueberschuss zu der einzuäschernden Substanz gesetzt im Stande, das Entweichen eines Theiles des Chlors vollständig zu verhindern?** Von der Entscheidung dieser Frage hing es ab, ob überhaupt darauf zu rechnen war, das Chlor und die Alkalien genau in einer Portion bestimmen zu können. Vermochte ein Ueberschuss von Baryt nicht alles Chlor in der Asche zu fixiren, so blieb nur noch der Weg

*) Fundamentalversuche über die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile der organischen Körper. Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 73. p. 366. 1850.
Vergl. auch Wackenroder: Beiträge zur Analyse der Pflanzenaschen. Archiv der Pharm. II Reihe, Bd. 53. p. 9. 1848.

übrig, die Bestimmung aller Bestandtheile in einer Portion dadurch zu ermöglichen, dass man den Stoff mit einer gewogenen Quantität von kohlensaurem Natron einäscherte, wie H. Rose*) und R. Weber**) es vorschlagen. Dies Verfahren aber hätte wieder den Nachtheil, dass die Bestimmung der Alkalien ungenau ausfiele und somit der hinsichtlich des Chlors erlangte Gewinn paralysirt würde. Entschied dagegen der Versuch zu Gunsten des Barytzusatzes, so war die Möglichkeit, sowohl das Chlor als auch die Alkalien mit Schärfe in einer Portion zu bestimmen, gesichert und es musste nur noch in Bezug auf den bei der Analyse der Asche einzuschlagenden Gang die Frage untersucht werden: **lässt sich durch Extraction der unter Zusatz von Baryt erhaltenen Asche mit heissem Wasser dieser alles Chlor und Alkali entziehen?** Je nachdem die Beantwortung dieser Frage ausfiel, konnte die bisher übliche äusserst bequeme Methode, das Chlor und die Akalien allein im Wasserauszuge zu bestimmen, beibehalten werden oder musste als auf einer falschen Voraussetzung begründet verworfen werden. — Zugleich konnten die zur Erörterung dieser beiden Fragen angestellten Untersuchungen Aufschluss geben über die Ursache der bisherigen Unsicherheit in der Feststellung des Chlorgehaltes der organischen Stoffe.

Theil I.

Zur Beantwortung der ersten Frage stellte ich eine Reihe von vergleichenden Versuchen an, in welchen Eidotter mit wechselnden Quantitäten von Baryt oder Kalk und kohlensaurem Natron eingeäschert und in der Asche das Chlor bestimmt wurde. Eidotter zum Versuchsobject zu wählen, bestimmte mich der grosse Gehalt desselben an schwefelhaltiger organischer Substanz und Phosphorsäure und die verhältnissmässig nur geringe Menge an Basen. Es waren demnach im Eigelb alle Bedingungen zur Bildung einer stark sauren Asche gegeben. Nach Gobley***) enthalten 100 Theile Eidotter 51,49 Theile Wasser und 48,51 Theile feste Bestandtheile, nach Weber†) 50,62 Theile Wasser und 49,38 Theile feste Bestandtheile, wovon 48,04 organische Substanz und 1,34 Asche sind,

---

*) Pogg. Ann. Bd. 80. p. 111. 1850.

**) Pogg. Ann. Bd. 81. p. 409. 1850.

***) Berzelius Jahres-Bericht über die Fortschritte der Chemie und der Mineralog. Bd. XXVI. p. 912. 1847 und L'Institut No. 618 p. 387.

†) Pogg. Ann. Bd. 79. p. 398. 1850.

deren Gehalt an Phosphorsäure 0,81, an Basen 0,372 und an Chlornatrium 0,122 beträgt. Bei diesem für die Chlorbestimmung so ungünstigen Verhältniss mussten die Resultate des Experiments um so eclatanter hervortreten.

Um sicher zu sein, dass die zu den einzelnen Analysen verwandten Mengen Eidotter unter einander vollständig gleichartig waren, wurde das vom Albumin sorgfältig getrennte Eigelb von 100 Hühnereiern in einer grossen Porcellanschale so lange umgerührt, bis die einzelnen Dotter vollkommen zergangen waren und man annehmen konnte, dass das Ganze eine homogene Masse bilde. Die Masse wurde darauf mit einigen Tropfen Carbolsäure versetzt, mit Wachspapier überbunden und zur Aufbewahrung in den Eiskeller gestellt. Bevor die einzeln zur Analyse benutzten Portionen entnommen wurden, ward die Flasche jedes Mal heftig umgeschüttelt, um eine etwa inzwischen eingetretene Entmischung aufzuheben. Als ungefährer Anhaltspunkt für die Grösse des Baryt-, Kalk- und kohlensauren Natron-Zusatzes diente eine von Weber*) ausgeführte Aschenanalyse des Eidotters. Er fand, dass 100 Grm. wasserhaltiges Eigelb, 1,34 Grm. Asche geben und letztere 9,12 % NaCl, 10,90 % KO, 1,08 % NaO, 13,62 % CaO, 2,20 % MgO und 60,16 % PO_5 enthält. Unter Bildung dreibasischer Salze würden die vier Basen zusammen 20,40 % PO_5 binden, es blieben somit 39,76 % freie PO_5 übrig; daraus berechnet sich für das wasserhaltige Eigelb ein Gehalt von 0,53 % freier PO_5, welche zur Bildung des dreibasischen Salzes 1,713 Grm. BaO und 1,187 Grm. NaO, CO_2 erfordern.

Die zu den Untersuchungen benutzten Lösungen von Barythydrat und kohlensaurem Natron waren absolut chlorfrei.

1 CC. der Barytlösung entsprach 0,03688 Grm. BaO.

1 CC. der Sodalösung entsprach 0,144 Grm. NaO, CO_2.

Der Kalk wurde theils als Kalkmilch, theils als essigsaurer Kalk zugesetzt. Der Marmor, der zur Darstellung des Kalkes diente, war sehr rein. 1,66 Grm. desselben mit Salpetersäure behandelt, lösten sich klar auf und zeigten mit Silberlösung auf Chlor geprüft ein eben noch wahrnehmbares Opalisiren.

---

*) Pogg. Ann. Bd. 79. p. 410—416. 1850. Weber glaubt, dass nach dem von ihm bei der Analyse eingeschlagenen Gang ein geringer Verlust an Phosphorsäure stattfinden musste.

Methode der Einäscherung und der Analyse.

Die in einer Platinschale abgewogene Quantität Eidotter wurde mit Baryt- oder Soda-Lösung versetzt*) auf dem Dampfbade unter häufigem Umrühren eingetrocknet und darauf im Luftbade mehrere Stunden erhitzt, wobei die Temperatur sehr allmählich bis 180 °C. gesteigert wurde. Das Trocknen im Luftbade war durchaus nothwendig, weil die gallertartig erstarrende Masse, trotz des fleissigen Umrührens, auf dem Dampfbade nicht völlig trocken wurde und die noch zurückgehaltenen Wassermengen beim Versuch die Substanz auf der Lampe zu erhitzen und anzuzünden mit grosser Heftigkeit entwichen und ein starkes Umherspritzen der Substanz verursachten. Die erste in Arbeit genommene Portion, bei welcher dies verabsäumt war, musste deshalb verworfen werden. War die Substanz aber im Luftbade getrocknet worden, so ging die Verbrennung und Einäscherung sehr gut und ruhig von Statten. Das Verkohlen geschah auf der Berzeliuslampe bei beginnender Rothgluth**). Die Schale war mit

---

*) Die Substanz erst zu verkohlen und die Kohle mit Barythydrat anzufeuchten, wie Strecker (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 73. p. 366) es vorschlägt schien unstatthaft, da R. Weber (Pogg. Ann. Bd. 81. p. 405. 1850) durch einen directen Versuch, in welchem er Chlorkalium und Zucker zusammen verkohlte, dargethan hat, dass schon bei der blossen Verkohlung organischer Stoffe, selbst wenn man diese bei der möglichst niedrigen Temperatur bewirkt, Chlor in bedeutenden Mengen ausgetrieben wird. Vergl. auch Pogg. Ann. Bd. 80. p. 108—111. 1850.

**) Bei dieser Temperatur verflüchtigt sich weder NaCl noch KCl in irgend erheblichen Mengen, wie nachstehende Angaben lehren:

I. Bestimmung der Flüchtigkeit des NaCl.

1. 1,1480 Grm. NaCl wurden in einer kleinen Platinschale (20,3322 Grm. schwer) bei im Dunkeln noch eben wahrnehmbarer Rothgluth erhitzt.

Vor dem Glühen wogen Platinschale + NaCl	= 21,4802 Grm.
Nach 1/2 stündigem „ „ „ „ „	= 21,4802 „
„ 1 „ (abermaligem) „ „ „ „	= 21,4802 „
„ 2 „ „ „ „ „ „	= 21,4805 „
„ 3 1/2 „ „ „ „ „ „	= 21,4805 „

2. 1,1262 Grm. NaCl, bei beginnender Rothgluth erhitzt.

Vor dem Glühen wogen Platinschale + NaCl	= 21,4584 Grm.
Nach 1 stündigem „ „ „ „ „	= 21,4582 „
„ 3 „ (abermaligem) „ „ „ „	= 21,4562 „

Nach 3 stündigem Glühen hatten sich also nur 0,0020 Grm. NaCl. = 0,177 % verflüchtigt.

einer Platinplatte bedeckt. Wenn ein Verglimmen der Kohlepartikelchen nicht mehr bemerkt werden konnte, wurde mit dem Einäschern aufgehört, die Kohle mit Wasser befeuchtet, fein zerrieben und mit heissem Wasser extrahirt. Die Flüssigkeit wurde durch ein Filter abgegossen, das Filter darauf zur Kohle in die Schale gegeben, auf dem Dampfbade getrocknet und auf der Berzeliuslampe sammt der Kohle vollständig verbrannt. Der

---

3. 1,2034 Grm. NaCl bei beginnender Rothgluth erhitzt.

Vor dem Glühen wogen Platinschale + NaCl = 21,5416 Grm.
Nach 2 stündigem " " " " " = 21,5405 "
" 4 " (abermaligem) " " " " = 21,5351 "

Nach 2 stündigem Glühen betrug also der Verlust 0,0011 Grm. NaCl = 0,09%: nach 4 stündigem = 0,0054 Grm. NaCl = 0,446%.

4. 1,1466 Grm. NaCl bei heller Rothgluth erhitzt.

Vor dem Glühen wogen Platinschale + NaCl = 21,4788 Grm.
Nach 1 stündigem " " " " " = 21,4595 "
verflüchtigt = 0,0193 "
= 1,712% NaCl.

5. 0,8807 Grm. NaCl bei heller Rothgluth erhitzt.

Vor dem Glühen wogen Platinschale + NaCl = 21,2129 Grm.
Nach 1 stündigem " " " " " = 21,2061 "
verflüchtigt = 0,0068 "
= 0,772% NaCl.

II. Bestimmung der Flüchtigkeit des KCl.

1. 0,8020 Grm. KCl wurden in einer Platinschale (20,4635 Grm. schwer) bei beginnender Rothgluth erhitzt.

Vor dem Glühen wogen Platinschale + KCl = 21,2655 Grm.
Nach 1 stündigem " " " " " = 21,2648 "
" 3 " (abermaligem) " " " " = 21,2612 "

Nach 1 stündigem Glühen hatten sich also verflüchtigt 0,0007 Grm. KCl = 0,087%; nach 3 stünd. 0,0036 Grm. KCl = 0,449%.

2. 1,0582 Grm. KCl bei beginnender Rothgluth erhitzt.

Vor dem Glühen wogen Platinschale + KCl = 21,5217 Grm.
Nach 2 stündigem " " " " " = 21,5184 "
" 4 " (abermaligem) " " " " = 21,5117 "

Nach 2 stündigem Glühen betrug demnach der Verlust 0,0033 Grm. KCl = 0,31%; nach 4 stünd. 0,0067 Grm. KCl = 0,63%.

3. 1,0980 Grm. KCl bei heller Rothgluth erhitzt.

Vor dem Glühen wogen Platinschale + KCl = 21,5615 Grm.
Nach 1 stündigem " " " " " = 21,5551 "
Es hatten sich also verflüchtigt 0,0064 Grm. = 0,582% KCl.

In allen Versuchen war die Schale während des Glühens mit einem Platindeckel bedeckt.

Rückstand wurde in kalter, verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung zum Wasserauszuge hinzufiltrirt und das Gesammtfiltrat mit Silberlösung gefällt, der Chlorsilber-Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen.

In den Versuchen II a bis V a und im Versuch IV c, in welchen die Quantität des zugesetzten Baryt's resp. Kalk's sehr bedeutend war, liess sich die mit Wasser extrahirte Kohle nur höchst unvollkommen verbrennen, weil die grosse Menge des Barytsalzes die Kohletheilchen umhüllend sie vorm Zutritt der Luft schützte. Es wurde daher nach Entfernung der Salze durch Auflösen in Salpetersäure und Abfiltriren der Lösung, die rückständige Kohle mit Wasser ausgesüsst und sammt dem Filter in die Schale zurückgebracht, mit wenig Barytwasser — bis zum Eintritt der alkalischen Reaction — versetzt, um die sauren Phosphate in basische überzuführen, — auf dem Dampfbade getrocknet und auf der Berzeliuslampe verbrannt, was jetzt vollkommen gelang. Die kohlefreie Asche wurde mit Salpetersäure digerirt, wobei sie sich unter Zurücklassung von wenig schwefelsaurem Baryt löste, und die Lösung zum übrigen Filtrat gegeben. Die Menge des Gesammtfiltrats war in Folge der vielen Operationen sehr gross. Trotz Anwendung aller Vorsichtsmassregeln konnte nicht vermieden werden, dass ein Theil des schwefelsauren Baryts durch das Filter ging, was ein nochmaliges Filtriren der grossen Masse nothwendig machte.

Wie man sieht, verursacht die Anwendung so grosser Quantitäten von Baryt oder Kalk bedeutende Schwierigkeiten, deren Ueberwindung nicht nur viel Zeit und Mühe erfordert, sondern auch grosse Sorgfalt und manuelle Geschicklichkeit erheischt, um bei den vielen auf einander folgenden Manipulationen jeden Verlust zu vermeiden. Alle diese Schwierigkeiten fallen bei einem Zusatz von kohlensaurem Natron weg. Das Einäschern geht viel rascher vor sich und die Kohle verbrennt nach einmaliger Extraction mit Wasser gleich vollständig. Nur im Versuch V b, wo die Menge des kohlensauren Natrons sehr gross war, musste die Kohle zwei Mal mit Wasser ausgezogen werden.

Es sei hier noch erwähnt, dass beim Behandeln der mit Baryt gewonnenen Asche mit Salpetersäure neben einer heftigen Kohlensäureentwickelung der charakteristische Geruch nach Blausäure prägnant hervortrat. Jedoch war derselbe nur kurze Zeit deutlich wahrnehmbar und verschwand sehr bald. Um sicher zu sein, dass alles Cyan entwichen oder zerstört war, bevor das Chlor durch Silberlösung gefällt wurde, wurde das saure Filtrat 12 Stunden stehen gelassen und dann erst die Prä-

cipitation vorgenommen. In den mit kohlensaurem Natron angestellten Versuchen konnte beim Ansäuern des Wasserauszuges keine Cyanentwickelung bemerkt werden.

Um jedoch jedem Einwand von vornherein zu begegnen, wurden die Chlorsilber-Niederschläge der mit Baryt und kohlensaurem Natron bereiteten Aschen getrennt aufbewahrt und nachher auf einen Gehalt an Cyan geprüft, aber weder in dem einen, noch im andern Fall konnte Cyan nachgewiesen werden. Die Prüfung geschah nach zwei Methoden. Die eine Hälfte des Chlorsilbers wurde mit concentrirter Salzsäure in der Kälte digerirt, filtrirt, das Filtrat nach Uebersättigung mit Natronlauge mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Eisenchlorid versetzt und mit Salzsäure angesäuert, es trat keine Blaufärbung der Lösung ein. Die andere Hälfte wurde mit Kalilauge gekocht, das gebildete Silberoxyd durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und diese wie oben geprüft, es fand keine Bildung von Berlinerblau statt. Durch einen Gegenversuch, welchen ich mit Cyansilber anstellte, das gleichfalls längere Zeit getrocknet worden war, überzeugte ich mich davon, dass nach beiden Verfahrungsweisen sich sehr geringe Mengen Cyan entdecken lassen.

Der Zusatz von Baryt, Kalk oder kohlensaurem Natron wurde so regulirt, dass immer in je zwei resp. drei Versuchen, die für sich eine zusammengehörige Gruppe bilden, die auf je 100 Grm. Eidotter kommenden Mengen einander äquivalent waren.

Versuch Ia.

97,549 Grm. Eidotter, mit 75 CC. Barytlösung entsprechend 2,766 Grm. BaO — 1,67 Grm. BaO hätten hingereicht alle freie PO_5 zu binden — versetzt und eingeäschert, gaben auf einem gewogenen Filter gewogen: 0,4131 Grm. AgCl = 0,1022 Grm. Cl.

Versuch Ib.

98,691 Grm. Eidotter, mit 13,3 CC. Sodalösung = 1,915 Grm. NaO, CO_2 — 1,17 Grm. NaO, CO_2 hätten zur Sättigung aller freien PO_5 genügt — versetzt, gaben: 0,6501 Grm. AgCl = 0,1607 Grm. Cl.

Versuch IIa.

70,3785 Grm. Eidotter, mit 90,6 CC. Barytwasser = 3,341 Grm. BaO versetzt, gaben: 0,3961 Grm. AgCl = 0,0979 Grm. Cl.

Versuch IIb.

76,7375 Grm. Eidotter, mit 17,5 CC. Sodalösung = 2,52 Grm. NaO, CO_2 versetzt, gaben 0,5430 Grm. AgCl entsprechend 0,1343 Grm. Cl.

Versuch II c.

82,229 Grm. Eidotter, welche mit 1,44 Grm. Kalk in Form von Kalkmilch versetzt worden waren, gaben nach dem Einäschern 0,4032 Grm. AgCl = 0,0997 Grm. Cl.

Versuch III a.

77,6715 Grm. Eidotter, mit 100 CC. Barytwasser = 3,688 Grm. BaO versetzt und eingeäschert, gaben: 0,4333 Grm. AgCl = 0,1071 Grm. Cl.

Versuch III b.

74,4235 Grm. Eidotter, mit 17 CC. Sodalösung = 2,448 Grm. NaO, CO_2 versetzt, gaben: 0,5257 Grm. AgCl = 0,1300 Grm. Cl.

Versuch III c.

80,07 Grm. Eidotter, mit einer Lösung von essigsaurem Kalk entsprechend 1,409 Grm. Kalk versetzt und eingeäschert, gaben: 0,4695 Grm. AgCl = 0,1161 Grm. Cl.

Versuch IV a.

68,2770 Grm. Eidotter, mit 125 CC. Barytwasser = 4,61 Grm. BaO versetzt, gaben: 0,4830 Grm. AgCl entsprechend 0,1194 Grm. Cl.

Versuch IV b.

74,0960 Grm. Eidotter, mit 24 CC. Sodalösung = 3,456 Grm. NaO, CO_2 versetzt, gaben: 0,5298 Grm. AgCl = 0,1310 Grm. Cl.

Versuch IV c.

73,720 Grm. Eidotter, mit Kalkmilch enthaltend 2,0 Grm. CaO versetzt, gaben: 0,4412 Grm. AgCl = 0,1091 Grm. Cl.

Versuch V a.

68,9645 Grm. Eidotter, mit 175 CC. Barytwasser = 6,454 Grm. Baryt eingeäschert, gaben: 0,4884 Grm. AgCl = 0,1208 Grm. Cl.

Versuch V b.

73,8312 Grm. Eidotter, mit 33 CC. Sodalösung = 4,752 Grm. NaO, CO_2 eingeäschert, gaben: 0,5274 Grm. AgCl *) = 0,1304 Grm. Cl.

---

*) Dass das Chlorsilber, welches in allen Versuchen vor dem Wägen 60 bis 80 Stunden bei einer Temperatur von ca. 65° C. in einem Trockenschranke getrocknet worden war, in dieser Zeit alles Wasser abgegeben hatte, davon habe ich mich wiederholt überzeugt. So wurden in den Versuchen II a und b, III a und b und IV b folgende Wägungen ausgeführt:

Die Versuche haben die erste Frage bejaht. **Ein grosser Ueberschuss von Baryt vermag das Entweichen von Chlor zu verhindern.** Nachstehende tabellarische Zusammenstellung, in der die Resultate procentisch berechnet sind, lässt dies Ergebniss leicht überblicken.

Tabelle I.

Nro. des Versuches.	100 Grm. Eidotter eingeäschert mit			Auf 100 Grm. Eidotter zugesetzt			Barytäquivalent des	
	BaO a.	NaO, CO_2 b.	CaO c.	BaO a.	NaO, CO_2 b.	CaO c.	NaO, CO_2	CaO
	% Cl	% Cl	% Cl					
I	0,1048	0,1628		2,835	1,940		2,801	
II	0,1391	0,1750	0,121	4,747	3,284	1,75	4,740	4,781
III	0,1379	0,1747	0,145	4,748	3,289	1,76	4,748	4,809
IV	0,1749	0,1768	0,148	6,752	4,664	2,71	6,732	7,404
V	0,1751	0,1766		9,358	6,436		9,290	

II a. Nach 40stündigem Trocknen im Trockenschranke wogen:

Uhrgläser + Filter + Ag Cl = 18,1883 Grm.
Nach 64stündg. Trocknen „ „ „ „ „ = 18,1844 „
„ 88 „ „ „ „ „ „ „ = 18,1844 „
II b. Nach 40stündg. Trocknen wogen Uhrgl. + Filt. + Ag Cl = 18,2943 „
„ 64 „ „ „ „ „ „ „ „ = 18,2883 „
„ 88 „ „ „ „ „ „ „ „ = 18,2887 „
Nach 2stündg. Trocknen im Thermostaten bei 100° C. „ „ = 18,2887 „
III a. Nach 40stündg. Trocknen wogen Uhrgl. + Filt. + Ag Cl. = 18,2636 „
„ 64 „ „ „ „ „ „ „ „ = 18,2605 „
Nach $1^1/_2$stündg. Trocknen im Thermostaten b. 100° C. „ „ = 18,2605 „
III b. Nach 40stündg. Trocknen wogen Uhrgl. + Filt. + Ag Cl = 18,2545 „
„ 64 „ „ „ „ „ „ „ „ = 18,2519 „
„ 88 „ „ „ „ „ „ „ „ = 18,2518 „
IV b. Nach 70stündg. Trocknen wogen Uhrgl. + Filt. + Ag Cl = 18,2342 „
Uhrgläser + Filter = 17,7044 „

Ag Cl = 0,5298 Grm.

Nach dem Glühen des Niederschlages, Behandeln mit Salpetersäure und Salzsäure und Glühen wogen:

Porcellantiegel + Filterasche + Ag Cl = 19,9013 Grm.
Porcellantiegel + Filterasche = 19,3726 „

Ag Cl = 0,5287 Grm.

Das verschiedene Verhalten des Kalks, je nachdem er als essigsaurer Kalk oder als Kalkmilch zugesetzt worden war, ist leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, dass im ersten Fall der Kalk im aufgelösten Zustande angewandt wurde, wodurch eine viel innigere Berührung desselben mit allen Theilen des Eigelbs ermöglicht wird, als im zweiten, wo der Kalk nur in Wasser suspendirt war. Der bindende Effect des essigsauren Kalks scheint dem einer ihm äquivalenten Barytmenge zu entsprechen. Weitere Versuche mit einem Zusatz von essigsaurem Kalk wurden nicht angestellt, da ein solcher nur von geringem praktischem Interesse ist, denn wegen des constanten Kalkgehalts aller organischen Stoffe kann die Kalkbestimmung in diesem Falle nicht gut ohne Verzicht auf Genauigkeit in derselben Portion vorgenommen werden. Im Uebrigen lassen die angestellten Versuche bereits erkennen, dass auch Kalk, in bestimmtem Ueberschuss angewandt, einem Chlorverlust vorbeugt. — Der Versuch I b deutet darauf hin, dass auch mit dem Zusatz von kohlensaurem Natron nicht unter eine gewisse Grenze herabgegangen werden darf, ohne Gefahr zu laufen eine Einbusse an Chlor zu erleiden. Während die vier letzten Versuche sehr gut übereinstimmende Werthe gaben — der grösste Unterschied beträgt nicht mehr als 2,1 Milligrm. — zeigt der erste, wo der Ueberschuss des kohlensauren Natrons nach Abzug der zur Sättigung der freien Phosphorsäure erforderlichen 1,187 Grm. nur 0,753 Grm. ausmacht, ein Deficit von 13 Milligrm. Chlor.

Die beim Einäschern des Eidotters erhaltenen Resultate wurden durch nachstehende Reihe von Versuchen vollständig bestätigt. In diesen wurde Zucker mit gewogenen Quantitäten von Chlornatrium und Chlorkalium allein oder unter Zusatz von kohlensaurem Natron oder Barythydrat eingeäschert. In der Asche wurde sowohl das Chlor, als auch das Alkali bestimmt, mit Ausnahme der mit kohlensaurem Natron bereiteten Aschen, in welchen die Bestimmung des Alkalis wegfiel, da dieselbe in diesem Fall sich nicht mit Genauigkeit hätte ausführen lassen.

Der zu den Versuchen verwandte Zucker war eine sehr reine Raffinade. 50 Grm. desselben in einer Platinschale verbrannt hinterliessen 0,002 Grm. Asche, die zum grössten Theil aus Kalk bestand und nur eben noch nachweisbare Spuren von Natron und Kali enthielt. Eine andere Portion von 50 Grm. verbrannt, hinterliess 0,0044 Grm. Asche, wovon der grösste Theil gleichfalls Kalk war. — Das Chlornatrium und Chlorkalium waren chemisch rein.

Methode der Analyse.

Der Zucker und das Chlornatrium resp. Chlorkalium wurden in einer grossen Platinschale in Wasser gelöst und die Lösung entweder für sich, oder nach Zusatz eines gemessenen Volumens der zu den früheren Versuchen benutzten Baryt- oder Soda-Lösung auf dem Dampfbade eingedampft. Der so erhaltene Syrup oder Krystallbrei wurde unter beständigem Umrühren auf der Berzeliuslampe bei niedriger Flamme und hochgestellter Schale erhitzt. Nachdem alles Wasser ausgetrieben war, wurde die Hitze allmählich gesteigert. Mit dem Umrühren wurde, um ein Uebersteigen der sich stark aufblähenden Masse zu verhindern, so lange fortgefahren, als es die immer mehr zunehmende zähe Beschaffenheit des sich zersetzenden Zuckers nur gestattete. Die während des Erhitzens in grosser Menge entweichenden Dämpfe rötheten feuchtes blaues Lackmuspapier stark. Die bereits verkohlte Masse wurde bei beginnender Rothglühhitze vollständig eingeäschert. Das Einäschern dauerte meistens sehr lange. Die noch kohlehaltige Asche wurde zur Bestimmung des Chlors und Alkalis genau so behandelt, wie es in den mit dem Eigelb angestellten Versuchen angegeben ist. War der Barytzusatz irgend erheblich, so traten dieselben Schwierigkeiten bei der vollständigen Verbrennunng der Kohle auf, wie dort. — Das Chlorsilber, welches auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt worden war, wurde auch in diesen Versuchen vor dem Wägen 60—70 Stunden im Trockenschrank stehen gelassen.

Zur Bestimmung des Alkalis wurde aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Silber durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas gefällt, die vom Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, filtrirt, das Filtrat eingedampft und die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht. Das zurückbleibende schwefelsaure Alkali war nicht vollkommen rein, es enthielt geringe Mengen von schwefelsaurem Kalk, dessen Basis aus dem Zucker stammte. Um den Kalk zu entfernen wurden die schwefelsauren Salze in Wasser gelöst, die Lösung mit oxalsaurem Ammon und Ammoniak versetzt, filtrirt, das Filtrat eingedampft und die Ammoniaksalze abgeraucht. Der Rückstand wurde mit wenig concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, stark geglüht und das schwefelsaure Alkali gewogen. Nach dem Wägen wurde dasselbe stets auf vollständige Löslichkeit in Wasser und neutrale Reaction geprüft. In einigen Versuchen wurde das schwefelsaure Alkali in Chlor-

alkalimetall übergeführt und als solches gewogen. Zu dem Behuf wurde die Lösung des Ersteren mit Barytwasser versetzt, der Ueberschuss durch einen Kohlensäurestrom gefällt, filtrirt, der Niederschlag mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit wenig heissem Wasser aufgenommen, wobei fast immer eine geringe Menge kohlensauren Baryts ungelöst zurückblieb; von diesem wurde die Flüssigkeit durch Filtriren durch ein kleines Filter getrennt, dann mit Salzsäure eingedampft, schwach geglüht und gewogen.

Versuch A I.

50 Grm. Zucker, mit 0,2055 Grm. Na Cl eingeäschert, gaben: 0,2025 Grm. Ag Cl = 0,0501 Grm. Cl und 0,2483 Grm. NaO, SO_3 = 0,0804 Grm. Na.

Der Wasserauszug der noch kohlehaltigen Asche reagirte stark alkalisch, beim Ansäuern desselben mit Salpetersäure fand ein schwaches Aufbrausen statt.

Versuch A II.

50 Grm. Zucker, mit 0,3483 Grm. Na Cl eingeäschert, gaben: 0,5306 Grm. Ag Cl = 0,1312 Grm. Cl und 0,3476 Grm. Na Cl = 0,1368 Grm. Na.

Der Wasserauszug reagirte stark alkalisch, beim Ansäuern desselben fand eine schwache Kohlensäureentwickelung statt.

Versuch B I.

50 Grm. Zucker, mit 0,2514 Grm. Na Cl und 0,166 Grm BaO eingeäschert, gaben: 0,4375 Grm. Ag Cl = 0,1082 Grm. Cl und 0,3056 Grm. NaO, SO_3 = 0,0990 Grm. Na.

Der Wasserauszug der Asche reagirte alkalisch, beim Ansäuern fand eine schwache Kohlensäureentwickelung statt.

Versuch B II.

50 Grm. Zucker, mit 0,2778 Grm. KCl und 0,184 Grm. BaO eingeäschert, gaben: 0,3508 Grm. Ag Cl = 0,0867 Grm. Cl und 0,3243 Grm. KO, SO_3 = 0,1457 Grm. K.

Der Wasserauszug zeigte dasselbe Verhalten, wie im vorhergehenden Versuch.

Versuch B III.

50 Grm. Zucker, 0,3033 Grm. Na Cl und 0,922 Grm. BaO gaben nach dem Einäschern: 0,6828 Grm. Ag Cl = 0,1689 Grm. Cl und 0,3654 Grm. NaO, SO_3 = 0,1184 Grm. Na.

Der Wasserextract der stark verkohlten Masse reagirte alkalisch, beim Ansäuern desselben fand keine bemerkbare Kohlensäureentwickelung statt.

Versuch B IV.

50 Grm. Zucker, mit 0,2914 Grm. NaCl und 2,065 Grm. BaO eingeäschert, gaben: 0,6922 Grm. AgCl = 0,1712 Grm. Cl und 0,2915 Grm. NaCl = 0,1147 Grm. Na.

Der Wasserauszug reagirte schwach alkalisch, eine Kohlensäureentwickelung konnte beim Ansäuern desselben nicht bemerkt werden.

Versuch B V.

50 Grm. Zucker, mit 0,3016 Grm. NaCl und 5,532 Grm. BaO eingeäschert, gaben: 0,7395 Grm. AgCl = 0,1829 Grm. Cl.

Das Verhalten des Wasserextracts war dasselbe.

Versuch B VI.

32 Grm. Zucker, mit 0,4390 Grm. NaCl und 0,553 Grm. BaO eingeäschert, gaben: 1,0107 Grm. AgCl = 0,2499 Grm. Cl.

Versuch B VII.

27 Grm. Zucker, mit 0,5262 Grm. KCl und 0,553 Grm. BaO eingeäschert, gaben: 0,9745 Grm. AgCl = 0,2410 Grm. Cl und 0,6125 Grm. KO, SO_3 = 0,2751 Grm. K.

Versuch C I.

50 Grm. Zucker, mit 0,2855 Grm. NaCl und 0,144 Grm. NaO, CO_2 (0,2078 Grm. BaO äquivalent) eingeäschert, gaben: 0,5495 Grm. AgCl = 0,1359 Grm. Cl.

Versuch C III.

50 Grm. Zucker, mit 0,3242 Grm. NaCl und 0,648 Grm. NaO, CO_2 (0,935 Grm. BaO äquivalent) eingeäschert, gaben: 0,7707 Grm. AgCl = 0,1906 Grm. Cl.

Versuch C IV.

50 Grm. Zucker, mit 0,3204 Grm. NaCl und 1,44 Grm. NaO, CO_2 (2,078 Grm. BaO äquivalent) eingeäschert, gaben: 0,7820 Grm. AgCl = 0,1934 Grm. Cl.

Das Resultat dieser Versuche, wie es die in der Tabelle (S. 406 und 407) zusammengestellten Zahlenwerthe direct ergeben, lässt sich kurz in folgende Sätze fassen. 1) Zucker*) und wohl überhaupt alle

*) Diese Abhandlung S. 395, Anmerkung 1.

Stoffe vegetabilischen und animalischen Ursprunges treiben bei ihrer trockenen Destillation und Verkohlung das Chlor aus seiner Verbindung mit den Alkalimetallen aus, während das Alkali seiner ganzen Menge nach in der Asche wiedergefunden werden kann. 2) Der relative Chlorverlust ist um so bedeutender, je grösser die Quantität der organischen Substanz im Verhältniss zu der Menge des Chloralkalimetalls ist*). 3) Durch einen Zusatz von Barythydrat oder kohlensaurem Natron zu der einzuäschernden organischen Substanz wird der Verlust an Chlor vermindert, und zwar um so vollständiger, je grösser der Zusatz ist, so dass bei einem bestimmten Verhältniss zwischen organischer Substanz, Chloralkalien und Barythydrat oder kohlensaurem Natron kein Chlor mehr entweicht, sondern alles in der Asche zurückbleibt und in dieser bestimmt werden kann. 4) Kohlensaures Natron ist in bedeutend geringeren Quantitäten als Baryt erforderlich, um den gleichen Effect hervorzurufen. Während ein Zusatz von 1,5—2,5 Grm. NaO, CO_2 auf 50 Grm. der zu verkohlenden organischen Substanz schon genügt, um dem Entweichen von Chlor vorzubeugen, sind 5 Grm. BaO nöthig, um denselben Zweck zu erreichen.

Ueber den Vorgang, wie die Austreibung des Chlors durch die organische Substanz während des Verkohlens einerseits und die Bindung desselben durch Baryt oder kohlensaures Natron andererseits bewirkt wird, darüber geben diese Versuche wenig Aufschluss. Nur so viel scheint aus ihnen hervorzugehen, dass es die Producte der trockenen Destillation der organischen Stoffe sind, welche die Trennung des Chlors von den Alkalimetallen veranlassen. Die Kohlehydrate, Albuminate und Fette geben beim Erhitzen neben anderen Producten auch bekanntlich viele von entschieden saurem Charakter. Es ist nun möglich, dass diese letztern durch die grosse Masse, mit der sie auftreten und durch die innige Berührung, in die sie mit allen Theilen der Asche kommen, unter Beihülfe von Wasserdämpfen zersetzend auf die Chloralkalien einwirken, indem sie sich mit der Basis verbinden und dadurch das Haloid verdrängen, welches als Chlor-

*) Vergl. H. Rose, Pogg. Ann. Bd. 80. p. 113 und R. Weber, Pogg. Ann. Bd. 81. p. 407. 1850.

T

Zucker mit N

Nummer des Versuchs.	Menge des Zuckers in Grammen.	ohne Zusatz. A.				unt… B…	
		Menge des angewandten Na Cl od. K Cl in Grammen.	Darin enthalten Gramme Cl und Na oder K[1]) berechnet.	Darin enthalten Gramme Cl und Na oder K[1]) gefunden.	Procente Cl und Na oder K.	Menge des angewandten Na Cl oder K Cl in Grammen	Darin … Cl u… berec…
I	50	0,2055 Na Cl	0,12465 Cl 0,08085 Na	0,0501 Cl 0,0804 Na	40,18% Cl 99,49 „ Na	0,2514 Na Cl	0,1525 0,0989
II	50	0,3483 Na Cl	0,21127 Cl 0,13703 Na	0,1312 Cl 0,1368 Na	62,11% Cl 99,80 „ Na	0,2778 K Cl	0,1320 0,1457
III	50					0,3033 Na Cl	0,1839 0,1193
IV	50					0,2914 Na Cl	0,1767 0,1146
V	50					0,3016 Na Cl	0,1829
VI	32					0,4390 Na Cl	0,2663
VII	27					0,5262 K Cl	0,2501 0,2761
VIII [2])	87,7 (6 Loth)	2,171 K Cl	1,032 Cl 1,139 K	0,627 Cl 1,131 K	60,76% Cl 99,30 „ K		
IX [3])	10	2,674 Na Cl		2,673 Na Cl			
X [3])	8,370	5,207 Na Cl		5,203 Na Cl			

[1]) Atomgewicht des Cl = 35,46; Na = 23; K = 39,14; Ag = 107,93.

[2]) Diese Zahlen sind einem von R. Weber ausgeführten Versuche entnommen. Ann. Bd. 81. p. 405. -1850.

[3]) Diese Zahlen sind zweien von Strecker angestellten Versuchen entnommen. d. Chem. u. Pharm. Bd. 73, p. 339. 1850.

ɔ l l e II.

ler KCl eingeäschert

. s a t z v o n

:at B.			kohlensaurem Natron C.					
·rm. K len.	Procente Cl und Na oder K.	Menge des zugesetzten BaO.	Menge des angewandten Na Cl in Grammen.	Darin enthalten Gramme Cl berechnet.	Darin enthalten Gramme Cl gefunden.	Procente Cl.	Menge des zugesetzten NaO,CO_2	Barytäquivalent des NaO,CO_2
		Grm.					Grm.	
: Cl) Na	70,95% Cl 100,10 „ Na	0,166	0,2855 Na Cl	0,1732 Cl	0,1359 Cl	78,47% Cl	0,144	0,208
' Cl ' K	65,70% Cl 99,94 „ K	0,184						
' Cl Na	91,78% Cl 99,20 „ Na	0,922	0,3242 Na Cl	0,19665 Cl	0,1906 Cl	96,92% Cl	0,648	0,935
: Cl Na	96,85% Cl 100,03 „ Na	2,065	0,3204 Na Cl	0,1943 Cl	0,1934 Cl	99,51% Cl	1,44	2,078
' Cl	99,97% Cl	5,532						
' Cl	93,86% Cl	0,553						
' Cl K	96,35% Cl 99,64 „ K	0,553						

wasserstoffsäure entweicht. Kommt nun aber die letztere auf ihrem Wege durch die verkohlende Substanz mit einem grossen Ueberschuss von Baryt oder kohlensaurem Natron in Berührung, so wird sie von diesen aufgenommen und vollständig zurückgehalten werden. Ausserdem werden durch den Zusatz von Basis die Chloralkalien selbst vor der Zersetzung durch die sauren Dämpfe geschützt, indem die Basen einen grossen Theil der Dämpfe binden und dadurch ausser Wirkung setzen.

Die Vermuthung, dass die Kohlensäure schon für sich allein unter Mitwirkung von Wasserdämpfen die Chloralkalien bei beginnender Rothgluth zersetze unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas, wurde durch einen Versuch, den ich in dieser Richtung anstellte, nicht bestätigt. Ich glaubte ausserdem durch Ausdehnung des Versuches auf Chlorbaryum und ein Gemenge von Chlornatrium und Barythydrat einen Anhaltspunkt für das verschiedene Verhalten von Baryt und kohlensaurem Natron zu erhalten. Bekanntlich wird Chlorbaryum schon beim Glühen in Gegenwart von Wasserdämpfen kaustisch. Es liess sich daher annehmen, dass dadurch, dass das Barythydrat sich zum Theil mit dem Chlornatrium in Natron und Chlorbaryum umsetze und dieses letztere Salz sein Chlor leichter abgebe, der grössere Chlorverlust bei Anwendung von Baryt als bei Anwendung von kohlensaurem Natron bedingt werde. Doch auch diese Voraussetzung wurde durch die Versuche nicht gerechtfertigt.

Ich glühte nämlich abwechselnd $NaCl$, $BaCl$ und ein Gemenge von $NaCl$ und $BaO,HO + 8$ aq. oder KCl und $BaO,HO + 8$ aq. (das Barythydrat enthielt Spuren von Chlor) in einem Platinrohr in einer Atmosphäre von Kohlensäure und Wasserdampf und leitete die Gase, nachdem sie über das erhitzte Salz gestrichen, in ein von Eis umgebenes Becherglas, in welchem sich eine neutrale, verdünnte Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd befand. Es trat zwar stets eine schwache Trübung der Silberlösung auf, auch reagirte sie nach einiger Zeit mit empfindlichem Lackmuspapier geprüft sauer, doch nahm bei längerer Fortsetzung des Versuches weder die Trübung noch die saure Reaction merklich zu, wie es, falls die vorausgesetzte Reaction eingetreten war, erwartet werden musste. Dazu erwies es sich später, dass Spuren des Salzes mechanisch vom Gasstrom mit übergerissen worden waren und diese allein schon genügten, die Trübung hervorzurufen. Indessen sehe ich die Versuche durchaus nicht als die Frage entscheidend an, denn es ist möglich, dass bei einer zweckmässigeren Anordnung, welche z. B. gestattete, die Gase unter einem höheren Druck, wie er

unzweifelhaft beim Einäschern organischer Substanzen statt hat, auf die Salze einwirken zu lassen, und welche eine innigere Berührung der Gase mit den Salzen ermöglichte, auch bei Anwendung stärkerer Hitze, das Resultat des Experiments vielleicht ein wesentlich anderes gewesen wäre. Ausserdem war es zweifelhaft, ob zwischen den Chloralkalien und dem Barythydrat, die in diesen Versuchen als Pulver mit einander gemischt worden waren, überhaupt eine Umsetzung in Chlorbaryum und Natron oder Kali stattgefunden hatte. Eine solche Umsetzung muss aber jedenfalls eintreten, wenn Barythydrat und Chloralkalien in wässriger Lösung zusammenkommen, wie es in den mit Zucker und Eidotter angestellten Versuchen der Fall war. Nachstehender dialytischer Versuch bestätigt die Voraussetzung.

Eine Lösung von 1,65 Grm. NaCl und 2,76 Grm. BaO wurde eine Stunde lang der Diffusion durch vegetabilisches Pergament in destillirtes Wasser überlassen. Der Diffusionsapparat stand während des Versuchs über Aetzkalk unter einer Glasglocke, um den störenden Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure auszuschliessen. Im Diffusat wurde das Chlor und Natrium bestimmt. Die Analyse ergab: 0,4799 AgCl = 0,1187 Cl und 0,4641 NaO,SO_3 = 0,1503 Na. — Dividirt man die gefundenen Werthe durch das Aequivalentgewicht, so findet man:

$$\frac{0,1187}{35,46} = 0,0033474 \text{ Aeq. Cl.}$$

$$\frac{0,1503}{23} = 0,0065366 \quad \text{« Na.}$$

Es findet somit zwischen dem Cl und Na keine Aequivalenz statt und daraus folgt, dass Baryt und Chlornatrium sich umgesetzt haben und Chlorbaryum sich gebildet hat.

Ich stellte daher noch zwei Versuche an, in welchen ich ein Gemenge von Zucker und Chlorbaryum einäscherte, in der Hoffnung, auf diesem Wege den Nachweis liefern zu können, dass Chlorbaryum durch die organische Substanz bei der Verkohlung mehr Chlor entzogen wird als einer äquivalenten Chlornatriummenge und somit die Annahme über die Ursache des verschiedenen Verhaltens von Baryt und kohlensaurem Natron gegenüber der verkohlenden organischen Substanz aufrecht erhalten zu können.

Versuch 1.

0,8393 Grm. reines krystallisirtes Chlorbaryum (Ba Cl + 2aq.) *) wurden mit 50 Grm. Zucker in Wasser gelöst, die Lösung auf dem Dampfbade eingedampft und auf der Berzeliuslampe bei beginnender Rothgluth eingeäschert. Die Asche mit heissem Wasser digerirt löste sich nur zum Theil auf; der Rückstand mit verdünnter kalter Salpetersäure übergossen brauste stark auf. Es war also Chlor ausgetrieben und kohlensaurer Baryt gebildet worden. Aus der salpetersauren Lösung wurde das Chlor durch Silberlösung gefällt, der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Die Wägung ergab: 0,7907 Ag Cl = 0,1955 Cl. In 0,8393 Ba Cl + 2 aq. sind enthalten 0,2440 Cl. Der Verlust an Chlor beträgt somit 19,88 % des angewandten Chlors.

Versuch 2.

0,5477 Grm. BaCl + 2 aq. entsprechend 0,1592 Cl mit 50 Grm. Zucker eingeäschert, gaben eine Asche, die sich genau so verhielt wie die im ersten Versuch erhaltene. Gefunden wurde 0,4421 AgCl = 0,1093 Cl. Der Chlorverlust beträgt also 31,35 %.

0,3483 Grm. Na Cl (Tab. II. Vers. B I.) entsprechend 0,21127 Cl gaben nach dem Einäschern mit einer gleichen Quantität Zucker 0,1312 Cl, also einen Verlust von 37,89 % Cl.

Aus diesen Zahlen folgt aber, dass Chlorbaryum durch verkohlende organische Substanzen nicht stärker zersetzt wird als Chlornatrium. — Nach diesem negativen Resultat gab ich die Hoffnung auf, auf diesem

---

*) 1. 1,7108 Grm. Ba Cl + 2 aq. in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silberlösung gefällt, gaben 2,0081 Grm. Ag Cl = 0,4966 Grm. Cl.

2. 1,1870 Grm. Ba Cl + 2 aq. gaben 1,3944 Ag Cl = 0,3448 Cl.

3. 1,2120 Grm. Ba Cl + 2 aq. in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und das Baryum durch Schwefelsäure ausgefällt, gaben: 1,1565 Grm. BaO,SO_3 = 0,6800 Grm. Ba.

In 100 Thl. Ba Cl + 2 aq. sind demnach enthalten:

1.	2.
29,03 % Cl	29,05 % Cl
56,11 % Ba	

Diese Zahlen stimmen mit den nach der Formel Ba Cl + 2 aq. berechneten sehr gut überein:

29,07 % Cl.
56,16 % Ba.

Wege zu einer Erklärung der Erscheinung zu gelangen und musste zugleich, da die Anstellung weiterer Untersuchungen über diesen Gegenstand mich zu weit von dem dieser Arbeit gesteckten Ziel entfernt hätte, die Erledigung der Frage auf eine gelegenere Zeit verschieben.

Kehren wir zu der im Eingang der Arbeit gestellten Aufgabe zurück. Die mit dem Eidotter und Zucker angestellten Versuche hatten die erste Frage über die Anwendbarkeit des Barytzusatzes bei der Chlorbestimmung organischer Stoffe zu dessen Gunsten beantwortet und es bleibt nun noch übrig, auch die zweite Frage über die Extrahirbarkeit des Chlors und der Alkalien aus der Asche durch alleinige Anwendung von heissem Wasser zur Entscheidung zu bringen.

Theil II.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass verkohlten organischen Stoffen durch Behandlung derselben mit den geeigneten Lösungsmitteln nicht alle anorganischen Bestandtheile entzogen werden können, so lassen sich namentlich die Chloralkalien nicht vollständig durch Wasser extrahiren. Dies eigenthümliche Verhalten der Salze ist dem Einfluss der Kohle auf dieselben zugeschrieben worden, indem sie die Salze umhüllen und so vor der Einwirkung der Lösungsmittel bewahren soll. Dass die Kohle in der That eine solche Wirkung ausübt, unterliegt nach den von Strecker*) und R. Weber**) in dieser Richtung ausgeführten Versuchen keinem Zweifel. Es fragt sich aber, ob sie allein diese Erscheinung bewirkt und wir im Stande sind, der vollkommen kohlefreien Asche durch Extraction mit Wasser alles Chlor und alle Alkalien zu entziehen, oder ob noch andere Ursachen vorhanden sind, welche dies Verhalten der Salze mit bedingen.

Für die Alkalien ist von H. Rose***) bereits der Nachweis geliefert worden, dass sie auch in Folge der Bildung von in Wasser unlöslichen Doppelsalzen dem Einfluss des Wassers widerstehen können. Rose fand nämlich, dass wenn pyrophosphorsaure alkalische Erden mit nicht zu grossen Mengen von kohlensauren Alkalien schwach geglüht werden,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. **73**. p. 339. 1850.

) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. **79. p. 418. 1850.

***) Poggend. Ann. Bd. **77**, p. 288. 1849. Vgl. auch Bd. **76**, p. 330 und Bd. **80**, p. 102 u. 105. 1850 und Dr. Schulz-Fleeth „Ueber die unorg. Bestandtheile einiger Wasserpflanzen Bd. **84**, p. 80.

so dass die Masse nicht zum Schmelzen kommt, sich in Wasser ganz unlösliche Doppelsalze von phosphorsauren Erden und Alkalien bilden. Diese Verbindungen haben alle eine der phosphorsauren Ammon-Magnesia analoge Zusammensetzung, sie enthalten auf 1 Atom PO_5, 2 Atome Erde und 1 Atom Alkali. Ob die Bildung solcher Doppelsalze auch dann stattfindet, wenn die Asche unter Zusatz von Baryt bereitet wurde, in welchem Falle alle Phosphorsäure mit den Erden zu dreibasischem Salz verbunden sein kann und ausserdem noch ein Ueberschuss von kohlensauren Erden vorhanden ist, dieses lässt sich a priori nicht mit Sicherheit feststellen. Directe Versuche müssen die Frage entscheiden.

Das Chlor anlangend lag eine ähnliche Beobachtung nicht vor. Nach den Untersuchungen von Forchhammer*) und H. Sainte-Claire Deville und H. Caron**) schien es mir aber wahrscheinlich, dass auch dieses Element zum Theil durch Bildung in Wasser unlöslicher Doppelsalze in der mit heissem Wasser extrahirten Asche zurückgehalten wird. Forchhammer erhielt, als er dreibasisch phosphorsauren Kalk mit Kochsalz glühte und die geschmolzene Masse mit Wasser und Essigsäure behandelte, ein in diesen Lösungsmitteln unlösliches Krystallpulver, welches sich durch die Analyse als Apatit erwies. Deville und Caron zeigten, dass sich ausser dem gewöhnlichen Apatit ein ihm analog zusammengesetzter Barytapatit von der Formel $3(3BaO, PO_5)BaCl$ auf künstlichem Wege durch Zusammenschmelzen von dreibasisch phosphorsaurem Baryt mit dem entsprechenden Chlormetall darstellen lässt. Unter ähnlichen Bedingungen findet das Einäschern der organischen Substanzen statt und die Annahme, dass sich in der Asche derselben Apatit oder apatitartige Verbindungen erzeugen, scheint gerechtfertigt.

Die Existenz solcher Doppelverbindungen in der Asche muss aber nothwendig bewirken, dass ein Theil des Chlors der Bestimmung entgeht, sobald dieselbe nur im Wasserauszuge vorgenommen wird. Es war daher zur Beantwortung der in Rede stehenden Frage geboten, sich von der Möglichkeit der Bildung solcher in Wasser unlöslichen Doppelverbindungen unter den in der Asche obwaltenden Bedingungen zu überzeugen.

---

*) Ueber künstliche Bildung von krystallisirtem Apatit. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. **90**, p. 77. 1854.

) Ueber die künstliche Nachbildung einiger phosphorsäurehaltiger Mineralien. Compt. rend. XLVII, 985. Im Auszuge: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. **109, p. 242. 1859.

Zu diesem Zweck stellte ich folgende Versuche an. Dreibasisch phosphorsaurer Kalk wurde in fein gepulvertem Zustande mit Chlornatrium oder Chlorkalium oder beiden Salzen zugleich in einer Platinschale auf's Innigste gemischt und das Gemenge auf der Berzeliuslampe bei schwacher Rothgluth während einer Stunde erhitzt. Die geglühte Masse wurde wiederholt mit heissem Wasser digerirt, der unlösliche Rest auf ein Filtrum gebracht und auf diesem so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das abtropfende Waschwasser mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silberlösung geprüft nicht mehr auf Chlor reagirte. Das auf dem Filter befindliche Pulver wurde darauf in ein Becherglas gespritzt und mit verdünnter kalter Salpetersäure behandelt, wobei es sich bis auf geringe Spuren vollständig auflöste. Die nicht gelöste Menge wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und in der klaren Lösung das vom phosphorsauren Kalk zurückgehaltene Chlor und Alkali bestimmt. Das Chlor wurde mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt, das Chlorsilber auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung der Alkalien wurde aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Silber durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen, filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft, um die grosse Salpetersäuremenge zu entfernen. Der Rückstand wurde mit etwas angesäuertem Wasser aufgenommen, der phosphorsaure Kalk durch Ammoniak ausgefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure eingedampft und der Ueberschuss der Säure abgeraucht. Die Ueberführung der schwefelsauren Alkalien in Chloralkalien geschah genau so, wie es auf S. 403 angegeben ist. Die Trennung der Alkalien von einander wurde nach der bekannten Methode durch Platinchlorid bewirkt.

Der zu den Versuchen verwandte phosphorsaure Kalk enthielt keine Spur Chlor und entsprach der Formel $3\,CaO, PO_5$, wie die beiden nachstehenden Analysen zeigen.

1) 0,7889 Grm. des fein gepulverten und stark geglühten Präparats gaben 0,4328 Grm. CaO und 0,5559 Grm. $2\,MgO, PO_5$ = 0,3556 Grm. PO_5.

2) 0,5912 Grm. des Phosphats gaben 0,3231 Grm. CaO und 0,4197 Grm. $2\,MgO, PO_5$ = 0,2684 Grm. PO_5.

Der phosphorsaure Kalk hat demnach folgende procentische Zusammensetzung:

1.

$$\left.\begin{array}{l} 54{,}86\,\%\ Ca\ ,\ \frac{54{,}86}{28} = 1{,}9593\ \text{Aeq.} \\ 45{,}08\,\%\ PO_5,\ \frac{45{,}08}{71} = 0{,}6349\ \text{«} \end{array}\right\}\ \frac{1{,}9593}{0{,}6349} = 3{,}086.$$

2.

$$\left.\begin{array}{l} 54{,}65\,\%\ Ca\ ,\ \frac{54{,}65}{28} = 1{,}9517\ \text{Aeq.} \\ 45{,}41\,\%\ PO_5,\ \frac{45{,}41}{71} = 0{,}6396\ \text{«} \end{array}\right\}\ \frac{1{,}9517}{0{,}6396} = 3{,}052.$$

Auf 1 Aeq. PO_5 kommen also 3 Aeq. CaO.

Dass nach beiden Analysen etwas zu viel Kalk gefunden wurde, hat seinen Grund darin, dass von dem oxalsauren Kalk Spuren von phosphorsaurem Kalk mechanisch mitgerissen worden waren.

Versuch I.

0,302 Grm. $3\,CaO, PO_5$ mit 0,396 Grm. NaCl eine Stunde bei schwacher Rothgluth erhitzt, hinterliessen nach dem Extrahiren mit heissem Wasser einen Rückstand, der bei der Analyse 0,0402 Grm. AgCl = 0,0099 Grm. Cl und 0,0163 Grm. NaCl = 0,0064 Na ergab. Die Masse war während des Glühens schwach zusammengesintert.

Die gefundenen Werthe durch das Aequivalentgewicht dividirt gaben:

$$Cl = \frac{0{,}0099}{35{,}46} = 0{,}0002792\ \text{Aeq.}$$

$$Na = \frac{0{,}0064}{23} = 0{,}0002783\ \text{Aeq.}$$

Es hat sich also Chlornatrium direct zum phosphorsauren Kalk hinzuaddirt und mit demselben eine in heissem Wasser unlösliche Doppelverbindung gebildet.

Im Apatit sind auf 100 Thl. $3\,CaO, PO_5$ — 7,626 Thl. Chlor enthalten. Hätte sich demnach aller phosphorsaure Kalk mit dem Chlornatrium zu einer dem Apatit analog zusammengesetzten Verbindung von der Formel $3\,(3\,CaO, PO_5)$, NaCl vereinigt, so hätten im Rückstande 0,0230 Grm. Chlor vorhanden sein müssen, statt dessen wurden aber nur 0,0099 Grm. Cl gefunden, also auf 100 Thl. $3\,CaO, PO_5$ — 3,28 Thl. Chlor. Es folgt daraus, dass entweder nur ein Theil, etwa die Hälfte, des angewandten phosphorsauren Kalks sich mit dem Chlornatrium zu Natron-Apatit [$3\,(3\,CaO, PO_5)$, NaCl] verbunden hat, oder dass sich

ein Doppelsalz gebildet hat, das auf 3 Atom phosphorsauren Kalk weniger als 1 Atom Chlornatrium, etwa nur $^1/_2$ Atom, enthält.

Versuch II.

0,405 Grm. $3\,CaO, PO_5$ wurden mit 0,6325 Grm. $K\,Cl$ eine Stunde lang bei schwacher Rothgluth erhitzt. Die Masse war nur wenig zusammengesintert. Im Rückstand wurden gefunden 0,0280 Grm. $Ag\,Cl$ = 0,0069 Grm. Cl und 0,0156 Grm. $K\,Cl$ = 0,0082 Grm. K.

$$\frac{0,0069}{35,46} = 0,0001946 \text{ Aeq. Cl}$$

$$\frac{0,0082}{39,14} = 0,0002096 \text{ » K.}$$

Chlor und Kalium sind also auch in diesem Versuche im Verhältniss der Aequivalentgewichte zurückgehalten worden. Es hat sich $K\,Cl$ zum $3\,CaO, PO_5$ addirt. Auf 100 Thl. $3\,CaO, PO_5$ kommen 1,70 Thl. Cl. Die vom phosphorsauren Kalk gebundene Menge des Haloidsalzes ist somit in diesem Versuch noch geringer als im ersten.

Versuch III.

0,508 Grm. $3\,CaO, PO_5$ wurden mit 0,655 Grm. $Na\,Cl$ und 0,825 Grm. $K\,Cl$ zusammen eine Stunde lang bei gelinder Rothgluth erhitzt. Die Chloralkalien waren vollständig geschmolzen. Die mit heissem Wasser ausgewaschene Masse gab: 0,0678 Grm. $Ag\,Cl$ = 0,0168 Grm. Cl und 0,0223 Grm. $Na\,Cl + K\,Cl$; daraus 0,0095 Grm. $K\,Cl, Pt\,Cl_2$; daraus berechnet 0,0015 Grm. K und 0,0076 Grm. Na.

$$\frac{0,0168}{35,46} = 0,00047377 \text{ Aeq. Cl}$$

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{0,0015}{39,14} = 0,00003889 \text{ » K} \\ \dfrac{0,0076}{23} = 0,00033185 \text{ » Na} \end{array}\right\} 0,00037074 \text{ Aeq. K + Na.}$$

Zwischen dem Chlor und der Summe der Alkalimetalle findet somit keine Aequivalenz statt; es ist mehr Chlor vom phosphorsauren Kalk zurückgehalten worden als zur Neutralisation des ebenfalls gebundenen Kaliums und Natriums nöthig gewesen wäre. Bemerkenswerth ist ausserdem, dass die Menge des in Wasser unlöslich gewordenen Natriums die des Kaliums bedeutend überwiegt, obgleich dieselben in äquivalenten Mengen zugesetzt worden waren.

Auf 100 Thl. $3\,CaO, PO_5$ kommen 3,30 Thl. Cl, also ebenso viel wie im Versuch I.

Versuch IV.

0,560 Grm. $3\,CaO, PO_5$ wurden mit 1,0596 Grm. Na Cl und 1,7838 Grm. K Cl eine Stunde bei schwacher Rothgluth geglüht. Die Chloralkalien waren vollständig geschmolzen. Im Rückstande wurden gefunden: 0,0745 Grm. Ag Cl = 0,0184 Grm. Cl und 0,0252 Grm. Na Cl + K Cl; daraus 0,0113 Grm. K Cl, Pt Cl_2 und daraus berechnet 0,0018 Grm. K und 0,0086 Grm. Na.

$$\frac{0{,}0184}{35{,}46} = 0{,}0005796 \text{ Aeq. Cl}$$

$$\left.\begin{array}{l} \frac{0{,}0018}{39{,}14} = 0{,}0000463 \text{ " K} \\ \frac{0{,}0086}{23} = 0{,}0003729 \text{ " Na} \end{array}\right\} 0{,}0004192 \text{ Aeq. K + Na.}$$

Das Haloid ist also wieder energischer zurückgehalten worden als die Alkalimetalle und von den Metallen wieder das Natrium stärker als das Kalium.

Auf 100 Thl. $3\,CaO, PO_5$ kommen 3,28 Thl. Cl.

In diesem und dem folgenden Versuche wurde die vom phosphorsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit vor dem Eindampfen mit Schwefelsäure mit oxalsaurem Ammon und Ammoniak versetzt, um darüber Aufschluss zu erhalten, ob in dem in Wasser unlöslichen Rückstande der geglühten Masse ausser dem mit der Phosphorsäure zu dreibasischem Salz verbundenen Kalk sonst noch Kalk enthalten sei oder nicht. Es fand in der That eine Ausscheidung von oxalsaurem Kalk statt, jedoch war die Menge äusserst gering.

Versuch V.

1,118 Grm. $3\,CaO, PO_5$ wurden mit 1,932 Grm. Chlornatrium und 2,259 Grm. Chlorkalium eine Stunde lang bei schwacher Rothgluth erhitzt. Die Cloralkalien waren vollkommen in Fluss gerathen. Der Rückstand gab: 0,1444 Grm. Ag Cl = 0,0357 Grm. Cl und 0,0492 Grm. Na Cl + K Cl; daraus 0,0136 Grm. KCl, $PtCl_2$ und daraus berechnet 0,0022 Grm. K und 0,0177 Grm. Na.

$$\frac{0{,}0357}{35{,}46} = 0{,}001007 \text{ Aeq. Cl}$$

$$\left.\begin{array}{l}\frac{0,0022}{39,14} = 0,000056 \text{ Aeq. K} \\ \frac{0,0177}{23} = 0,000771 \quad \text{"} \quad \text{Na}\end{array}\right\} 0,000827 \text{ Aeq. K} + \text{Na}.$$

Das Verhältniss zwischen Chlor und Alkali und Kalium und Natrium ist also dasselbe, wie in den beiden vorhergehenden Versuchen.

Auf 100 Thl. $3\,CaO, PO_5$ kommen 3,19 Thl. Cl.

Die Menge des ausgeschiedenen oxalsauren Kalkes war in diesem Versuche recht bedeutend.

Aus der Aequivalenz zwischen dem Chlor und Alkalimetall, wie sie die beiden ersten Versuche ergaben, hatte ich geschlossen, dass sich das Chlornatrium und Chlorkalium direct mit dem phosphorsauren Kalk zu einer apatitartigen Verbindung verbinden. Dennoch muss zur Erklärung der in den drei letzten Versuchen erhaltenen Resultate, nach welchen eine solche Aequivalenz zwischen dem elektronegativen und den elektropositiven Elementen sich nicht herausstellt, vielmehr das Erstere im Ueberschuss vorhanden ist, angenommen werden, dass sich ausser dem Chlornatrium und Chlorkalium in diesem Fall auch noch Chlorcalcium mit dem phosphorsauren Kalk zu Apatit verbunden hat. Chlorcalcium kann sich aber nur in Folge einer wechselseitigen Zersetzung des phosphorsauren Kalks und der Chloralkalien gebildet haben und zwar muss die Umsetzung eine weitgreifende gewesen sein; es müssen sich zum wenigsten 2 At. Chloralkalimetall mit 1 At. phosphorsaurem Kalk in 2 At. Chlorcalcium und 1 At. einer Doppelverbindung von der Formel $CaO, 2\left.\begin{array}{c}Na\\(K)\end{array}\right\}O, PO_5$ umgesetzt haben, welche letztere Verbindung nach H. Rose*) in Wasser löslich ist. Denn sobald nur 1 At. Chloralkalimetall mit 1 At. phosphorsaurem Kalk in Wechselwirkung tritt, bildet sich das von H. Rose dargestellte in Wasser unlösliche Doppelsalz von der Formel $2\,CaO, \left.\begin{array}{c}Na\\(K)\end{array}\right\}O, PO_5$ und es ist nicht mehr alles Alkalimetall in Form einer apatitartigen Verbindung zurückgehalten worden, sondern ein Theil als phosphorsaurer Alkali-Kalk.

Es scheint mir kein Grund vorhanden zu sein, unter den hier statthabenden Bedingungen die Bildung des Salzes $2\,CaO, \left.\begin{array}{c}Na\\(K)\end{array}\right\}O, PO_5$ nicht anzunehmen, im Gegentheil muss sich dieses nach der bereits vielfach

*) Pogg. Ann. Bd. 77. p. 288.

citirten Arbeit von Rose vorzugsweise bilden und erst durch eine secundäre Zersetzung desselben kann das in Wasser lösliche Doppelsalz $CaO, 2 \left.\begin{matrix}Na\\(K)\end{matrix}\right\} O, PO_5$ entstehen. Eine solche secundäre Zersetzung kann aber bei der in diesen Versuchen angewandten Temperatur nur in sehr beschränktem Grade stattgefunden haben, da Rose angibt, dass das erwähnte Doppelsalz nur schwierig bei Anwendung grösserer Hitzegrade durch einen Ueberschuss von Alkalisalzen zersetzt wird. Ich bin daher geneigt, mich zu einer anderen Annahme über den in Rede stehenden Vorgang zu bekennen, welche mit den Ergebnissen aller der angestellten Versuche im Einklang steht. Die Annahme ist kurz die: werden dreibasisch phosphorsaurer Kalk und Chloralkalien bei schwacher Rothgluth erhitzt, so treten immer 4 At. phosphorsaurer Kalk und 1 At. Chloralkali in Wechselwirkung, 1 At. des phosphorsauren Kalks setzt sich mit dem Chloralkali in 1 At. phosphorsauren Alkali-Kalk und 1 At. Chlorcalcium um und das letztere verbindet sich mit den drei übrigen Atomen phosphorsauren Kalks zu 1 At. Apatit. Der Umsetzungsprozess wird durch folgende Formelgleichungen veranschaulicht:

$$1.\quad 3\,CaO, PO_5 + \left.\begin{matrix}Na\\(K)\end{matrix}\right\} Cl = 2\,CaO, \left.\begin{matrix}Na\\(K)\end{matrix}\right\} O, PO_5 + Ca\,Cl$$

$$2.\quad 3\,[3\,CaO, PO_5] + Ca\,Cl = [3\,CaO, PO_5]_3, Ca\,Cl$$

oder

$$3.\quad 4\,[3\,CaO, PO_5] + \left.\begin{matrix}Na\\(K)\end{matrix}\right\} Cl = [2\,CaO, \left.\begin{matrix}Na\\(K)\end{matrix}\right\} O, PO_5] + [(3\,CaO, PO_5)_3, CaCl].$$

Da beide Verbindungen, sowohl der Apatit als auch der phosphorsaure Alkali-Kalk, in Wasser unlöslich sind, so müssen auch in diesem Fall in Uebereinstimmung mit den beiden ersten Versuchen die zurückgehaltenen Mengen des Chlors und Alkalimetalls einander äquivalent sein. Aber auch das Nichtstattfinden einer solchen Aequivalenz, wie es die drei letzten Versuche zeigen, ergibt sich nach dieser Annahme über die Umsetzung auf ungezwungene Weise, denn erstens wird die Doppelverbindung von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Alkali durch andauerndes Behandeln mit Wasser von diesem zum Theil zersetzt *), indem das Alkali aus der Verbindung austritt und durch eine äquivalente Wassermenge ersetzt wird, zweitens wirkt, nachdem aller phosphorsaure Kalk sich in Apatit und die obige Doppelverbindung von 2 At. Kalk und 1 At. Alkali

*) H. Rose. Pogg. Ann. Bd. 77, p. 290.

und 1 At. Phosphorsäure umgesetzt hat, das noch überschüssige Chloralkalimetall auf einen Theil, wenn auch nur einen sehr geringen Bruchtheil, der letzteren Verbindung zersetzend ein, es bildet sich das in Wasser lösliche Doppelsalz von der Formel $CaO, 2 \left.\begin{matrix}Na\\(K)\end{matrix}\right\} O, PO_5$ und Chlorcalcium, welches letztere Salz sich mit 3 At. phosphorsauren Kalks wieder zu Apatit verbindet. Durch beide Vorgänge aber wird die Aequivalenz zwischen den zurückgehaltenen Chlor- und Alkali-Mengen gestört und zwar in demselben Sinne, wie es die Versuche angeben. Es muss auch hiernach mehr Chlor als Natrium oder Kalium in den unlöslichen Doppelverbindungen gefunden werden.

Dass die Versuche I und II in dieser Hinsicht ein von den übrigen verschiedenes Resultat ergeben haben, obgleich das Verfahren im Ganzen dasselbe war, hat seinen Grund theils darin, dass in den letzten Versuchen das Auswachen der geglühten Masse länger fortgesetzt worden ist, als in den ersten — das Volumen des Waschwassers betrug im Versuch IV. ca. 230 CC. und im Versuch V. ca. 300 CC. —, theils aber auch in dem Umstande, dass in den späteren Versuchen ein Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium angewandt worden war, welches in Folge seiner leichteren Schmelzbarkeit die Zersetzung des phosphorsauren Alkali-Kalks begünstigen musste.

Auffallend ist, dass in allen Versuchen mit Ausnahme des Versuches II von je 100 Grm. des angewendeten phosphorsauren Kalks immer die gleiche Menge Chlor, im Durchschnitt 3,26 Grm., gebunden worden ist, obgleich die Quantität der zugesetzten Chloralkalien in jedem Versuch verschieden war. Nach der für die Umsetzung aufgestellten Gleichung sind 4 At. $3\,CaO, PO_5$ erforderlich um 1 At. Cl zu fixiren; dies Verhältniss aber würde einen Procentsatz von 5,70 % Cl ergeben. Anzunehmen, dass nicht aller phosphorsaure Kalk zur Wirkung gekommen ist und deshalb weniger als 5,70 % Cl gebunden worden sind, ist schon allein der grossen Uebereinstimmung wegen, mit welcher die Versuche die halbe Menge von 3,26 % ergeben haben, unzulässig. Dagegen scheint folgende Betrachtung zu einer befriedigenden Lösung des Problems zu führen.

Aus den Versuchen hatte sich herausgestellt, dass auf 100 Theile $3\,CaO, PO_5$ durchschnittlich 3,26 Thl. Cl kommen. Dividirt man diese Zahlen durch die Aequivalentgewichte, so findet man, dass dieses procentische Verhältniss genau einem Aequivalentverhältniss von 7 Aeq. $3\,CaO, PO_5$ auf 1 Aeq. Cl. entspricht.

$$\frac{100}{155} = 0{,}64517 \text{ Aeq. } 3\,CaO, PO_5$$

$$\frac{3{,}26}{35{,}46} = 0{,}091935 \text{ Aeq. Cl}$$

$$\begin{array}{ccccccc} Cl & & 3\,CaO, PO_5 & & Cl & & 3\,CaO, PO_5. \\ 0{,}091935 & : & 0{,}64517 & = & 1 & : & 7{,}01. \end{array}$$

Der beim Glühen eines Gemenges von dreibasisch phosphorsaurem Kalk und Chloralkalien zwischen denselben statthabende Vorgang ist demnach folgender: je 4 At. phosphorsaurer Kalk setzen sich mit 1 At. des Chloralkalis in Apatit und phosphorsauren Alkali-Kalk um und je 1 At. des Apatits oder phosphorsauren Alkali-Kalks verbindet sich mit 3 At. phosphorsauren Kalks zu einer ternären Verbindung, so dass immer im Ganzen 7 Atome phosphorsaurer Kalk und 1 Atom Chloralkali in Wechselwirkung treten.

Die beistehenden Formelgleichungen veranschaulichen den Umsetzungsprozess.

$$1.\ 7\,[3\,CaO, PO_5] + \left.\begin{matrix}Na\\(K)\end{matrix}\right\}Cl = 2\,CaO, \left.\begin{matrix}Na\\(K)\end{matrix}\right\}O, PO_5 + (3\,CaO, PO_5)_6, Ca\,Cl.$$

$$2.\ 7\,[3\,CaO, PO_5] + \left.\begin{matrix}Na\\(K)\end{matrix}\right\}Cl = [(3\,CaO, PO_5)_3,\ 2\,CaO, \left.\begin{matrix}Na\\(K)\end{matrix}\right\}O, PO_5] + (3\,CaO, PO_5)_3\ Ca\,Cl.$$

Das verschiedene Verhalten des Chlornatriums und Chlorkaliums gegenüber dem phosphorsauren Kalk (auf 1 Aeq. des in die unlösliche Doppelverbindung eingetreten Kaliums kommen im Versuch III 8,5 Aeq., im Versuch IV 8,05 Aeq. und im Versuch V 13,8 Aeq. Natrium) findet seine einfachste Erklärung in der Annahme, dass das Chlor in höherer Temperatur zum Kalium eine grössere Verwandtschaft besitzt als zum Natrium und in Folge dessen sich das KCl nur in zurücktretender Weise an der Umsetzung betheiligt hat. Daher ist auch im Versuch II, wo Chlorkalium allein zugesetzt war, die Menge des vom phosphorsauren Kalk gebundenen Chlors um so viel geringer, als in den übrigen Versuchen ausgefallen.

Um mich davon zu überzeugen, dass beim Glühen von phosphorsaurem Baryt, Barythydrat und Chloralkalien sich gleichfalls in Wasser unlösliche Doppelverbindungen bilden, welche neben phosphorsaurem Baryt auch die Elemente der Chloralkalien enthalten, stellte ich noch folgenden Versuch an.

Versuch VI.

1,776 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron ($2\,NaO, HO, PO_5 +$ 24 aq.) und 0,777 Grm. KCl wurden in wenig Wasser in einer Platinschale gelöst und durch 40 CC. Barytwasser entsprechend 1,475 Grm. BaO die Phosphorsäure gefällt. Die Flüssigkeit, in welcher der sehr voluminöse Niederschlag suspendirt war, wurde auf dem Dampfbade verdampft. Die eingetrocknete Masse eine Stunde lang bei schwacher Rothgluth erhitzt. Sie war dabei zum Theil geschmolzen. Die geglühte Masse wurde mit einem Achatpistill in der Schale zerrieben und darauf mit heissem Wasser digerirt, auf ein Filter gebracht und auf diesem mit heissem Wasser ausgewaschen. Es gelang nicht die Masse vollständig auszusüssen, denn obgleich das Auswaschen mehrere Stunden hindurch fortgesetzt worden war, zeigte die abtropfende Flüssigkeit mit Silberlösung geprüft, ein schwaches Opalisiren. Der Rückstand wurde vom Filter abgespritzt und in verdünnter kalter Salpetersäure gelöst. In der Lösung wurden das Chlor und die Alkalien besimmt. Die Analyse ergab: 0,0071 Ag Cl = 0,0018 Cl und 0,0900 NaCl + KCl; daraus 0,0924 $KCl, PtCl_2$ und daraus 0,0148 K und 0,0243 Na.

$$\frac{0{,}0018}{35{,}46} = 0{,}00005076 \text{ Aeq. Cl.}$$

$$\frac{0{,}0148}{39{,}14} = 0{,}0003781 \text{ « K.}$$

$$\frac{0{,}0243}{23} = 0{,}0010565 \text{ « Na.}$$

Die Menge des zurückgehaltenen Natriums und Kaliums ist bedeutend, die des Chlors dagegen äusserst gering und es ist möglich, dass bei fortgesetztem Auswaschen alles Chlor entfernt worden wäre. Ich wiederholte daher den Versuch.

Versuch VII.

Es wurden zu diesem Versuch 1,754 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron, 0,591 Grm. Na Cl und 1,475 Grm. BaO angewandt. Das Verfahren war genau dasselbe, wie im vorhergehenden Versuch. Nur liess sich diesmal die geglühte Masse rasch und vollständig mit Wasser auswaschen. Die Analyse ergab: 0,1815 Grm. Ag Cl = 0,0449 Cl und 0,0042 Na Cl = 0,0016 Na.

$$\frac{0{,}0449}{35{,}46} = 0{,}001266 \text{ Aeq. Cl}$$

$$\frac{0{,}0016}{23} = 0{,}000072 \text{ « Na.}$$

1,754 $2 NaO, HO, PO_5 + 24$ aq. sind äquivalent 1,472 $3 BaO, PO_5$; es kommen also auf 100 Thl. $3 BaO, PO_5$ 3,05 Thl. Cl oder auf 4 Aeq. $3 BaO, PO_5$ — 1 Aeq. Cl.

Diese Zahlen scheinen dafür zu sprechen, dass 4 At. phosphorsaurer Baryt und 1 At. Chlornatrium in Wechselwirkung getreten sind und die Bildung der beiden Doppelverbindungen von der Formel $(3 BaO, PO_5)_3$, Ba Cl und $2 BaO, NaO, PO_5$ bewirkt haben, ohne dass eine derselben sich mit 3 Atomen phosphorsauren Baryts noch weiter zu einer ternären Verbindung vereinigt hat. Der überschüssige Baryt scheint ausserdem auf den phosphorsauren Natron-Baryt energisch zersetzend eingewirkt zu haben und daher der grösste Theil des anfangs gebundenen Natriums in die Lösung übergegangen zu sein.

In wie weit die zur Deutung der Resultate der Versuche aufgestellten Hypothesen richtig sind, kann nur durch eine Wiederholung und Ergänzung der Versuche nach verschiedenen Richtungen hin entschieden werden. Als bewiesen durch diese Untersuchungen ist nur so viel anzusehen: 1) dass die basischen Phosphate des Baryts und Kalks beim schwachen Glühen mit den Chloralkalien die Elemente derselben aufnehmen und mit ihnen in Wasser unlösliche Doppelsalze bilden; 2) dass aus einem Gemenge der beiden Chloralkalien vorzugsweise das Natrium neben dem Chlor in die unlöslichen Verbindungen eingeht; 3) dass überschüssiger Baryt die Bildung der Doppelverbindungen nicht oder nur sehr unvollkommen verhindert.

Nach den durch die vorliegenden Untersuchungen constatirten Thatsachen lässt sich als der einzig mögliche Weg das Chlor und die Alkalien in einer Portion genau zu bestimmen folgende Methode bezeichnen.

Man äschert die organische Substanz unter Zusatz von Barythydrat ein, löst die völlig kohlefreie Asche in verdünnter kalter Salpetersäure auf und bestimmt in der salpetersauren Lösung sowohl das Chlor und die Alkalien als auch alle übrigen Bestandtheile. Der Barytzusatz darf nach Abzug der zur Neutralisation der Phosphorsäure erforderlichen Menge nicht weniger als 5 Grm. auf 50 Grm. organische Substanz betragen.

Dieses Verfahren, die Aschenbestandtheile organischer Körper zu bestimmen, ist aber mit grossen technischen Schwierigkeiten verknüpft,

erstens ist bei so grossen Barytmengen das vollständige Verbrennen der Kohle nur unter Aufwand von viel Mühe und Zeit zu erreichen, zweitens wird die Bestimmung der einzelnen Stoffe dadurch sehr erschwert, dass die zugesetzten Reagentien fortwährend wieder entfernt werden müssen. — Der gestellten Anforderung eine bequeme Methode zur Bestimmung des Chlors und der Alkalien in einer Portion ausfindig zu machen, ist somit durch diese Arbeit leider nicht entsprochen worden und es wird wohl schwer eine solche überhaupt, ohne dabei auf grosse Genauigkeit zu verzichten, angegeben werden können.

Wo es die zur Verfügung stehenden Mengen der organischen Körper nur irgend gestatten, wird es daher stets geboten sein, die Bestimmung des Chlors in einer gesonderten Portion durch Einäscherung derselben mit kohlensaurem Natron vorzunehmen. Es wird dadurch nicht nur eine genauere Bestimmung dieses Elements erreicht werden, sondern auch die Ausführung der Analyse in kürzerer Zeit bewerkstelligt werden können. Es sei hier nochmals hervorgehoben, dass auch mit dem Zusatz von kohlensaurem Natron nicht unter eine bestimmte Grenze herabgegangen werden darf, widrigenfalls ein Verlust an Chlor nicht zu vermeiden ist. Auf je 50 Grm. der organischen Substanz müssen nach Abzug der zur Bindung der Phosphorsäure nöthigen Menge wenigstens 2 bis 2,5 Grm. kohlensaures Natron kommen.

Die aus der Arbeit gewonnenen Erfahrungen gestatten uns zugleich die Ursachen zu erkennen, welche die so auffallenden Schwankungen in den Angaben des Chlorgehalts der organischen Stoffe nach den bisherigen Aschenanalysen bedingt haben. Erstens ist der Umstand zu wenig berücksichtigt worden, dass schon beim Verkohlen der organischen Substanz ohne Zusatz von Basis Chlor in namhaften Mengen entweichen kann und daher bei kalkreichen Aschen gar kein Zusatz gemacht oder bei sauren phosphorsäure- und kieselsäurereichen Aschen erst die bereits verkohlte Masse mit Barythydrat oder einem Kalksalz befeuchtet worden. Zweitens ist das zur vollständigen Zurückhaltung des Chlors in der Asche erforderliche Mengenverhältniss zwischen organischer Substanz und Zusatz nicht genügend beachtet worden, so dass je nachdem das eine Mal mehr, das andere Mal weniger Baryt, Kalk oder kohlensaures Natron zugesetzt war, bald mehr, bald weniger Chlor gefunden wurde. Drittens hat die Bildung der oben beschriebenen in Wasser unlöslichen Doppelverbindungen dazu beigetragen, dass die Quantität des Chlors und der Alkalien unrichtig und zu gering angegeben worden ist. Denn von der Voraus-

setzung ausgehend, dass die Asche nach dem Extrahiren mit heissem Wasser kein Chlor und Alkali mehr enthält, wurde die Bestimmung derselben oft nur im Wasserauszuge vorgenommen.

Beachtenswerth ist auch die verschieden starke Betheiligung des Chlornatriums und Chlorkaliums bei der Erzeugung jener in Wasser unlöslichen Doppelphosphate, in Folge deren nicht nur die absolute Menge der Alkalien ungenau gefunden werden, sondern auch das relative Verhältniss, in welchem sie in der organischen Substanz enthalten sind, sich falsch herausstellen musste. Gerade auf die richtige Ermittelung dieses Verhältnisses kommt es aber bei vielen physiologischen Untersuchungen an.

Dorpat, den 4. October 1873.

Ueber die Bestimmung des Chlors bei Gegenwart von schwefliger Säure.

Briefliche Mittheilung von

Dr. Georg Lunge.

Mit Bezugnahme auf die Mittheilung von R. Messel *) bezüglich der störenden Einwirkung von schwefliger Säure beim Untersuchen der Schornsteingase von Sodafabriken auf entweichende Salzsäure, kann ich zunächst Messel's Angaben vollständig bestätigen. Ein Gehalt von schwefliger Säure findet sich stets, nicht nur in den Schornsteingasen, sondern auch in dem aus dem Condensationsthurm austretenden Gase noch vor der Mischung mit den Feuergasen, vermuthlich entstanden durch Einwirkung von dampfförmiger Schwefelsäure auf die die Füllung des Condensationsthurmes bildenden Coaks. Selbst kleine Mengen schwefliger Säure machen eine Chlorbestimmung nach Mohr (mit chromsaurem Kali als Indicator) unthunlich. Man ist aber darum doch noch nicht genöthigt, wie Messel sagt, zu der viel unbequemeren und langwierigeren Gay-Lussac'schen Chlorbestimmungsmethode zu greifen, sondern man kann folgendermaassen verfahren (wie dies seit Jahren in meinem Laboratorium geschieht). Man versetzt die auf Salzsäure zu titrirende Flüssigkeit tropfenweise mit Chamäleonlösung, bis eine ganz

*) Diese Zeitschrift 12, 183.

schwache rosenrothe Färbung eintritt. Alle schweflige Säure ist jetzt zu Schwefelsäure oxydirt, welche bei der grossen Verdünnung durchaus nicht störend wirkt. Man neutralisirt nun mit kohlensaurem Natron, wobei ein Tropfen im Ueberschuss keinen grossen Schaden verursacht, setzt chromsaures Kali zu und titrirt mit Silberlösung aus. Der unendlich geringe Ueberschuss von Chamäleon hat nichts zu sagen und beeinträchtigt die Schärfe der Endreaction nicht im Mindesten.

Chemical Works, South-Shields, den 5. Sept. 1873.

Eine Abänderung des sogenannten Gifthebers.

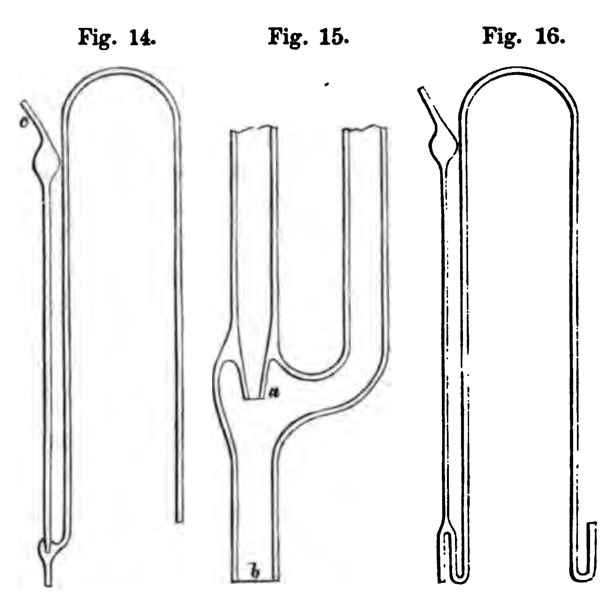
Von

A. Weinhold in Chemnitz.

Im 2. Hefte des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift, Seite 181 beschreibt Gawalovski einen Heber, der den Zweck haben soll, leicht flüchtige Flüssigkeiten zu heben, ohne den Mund des Manipulirenden durch die Dämpfe zu belästigen. Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass das a. a. O. beschriebene Instrument seinem Zwecke nicht entsprechen kann und in der »nicht immer gleich beim ersten Male gelingenden« Weise, nämlich durch einfaches Eintauchen überhaupt gar nicht, durch Blasen aber nur dann zum Fliessen zu bringen ist, wenn die Umhüllung des kürzeren Schenkels zufällig dicht auf den Boden des Gefässes aufpasst, aus dem die Flüssigkeit entfernt werden soll. Besser ist der Heber von Sedlaczek (diese Zeitschr. **12**, 333), den man ansehen kann als eine Vervollkommnung des Hebers, der in Gehler's phys. Wörterbuch (2. Aufl., 1829, B. V, Abth. 1, S. 127 mit Fig. 44) beschrieben ist; diese beiden Heber machen aber ein Zuhalten des Blasrohrs nothwendig, wenn ein Gefäss bis auf den letzten Rest entleert werden soll, sind nicht in enghalsige Flaschen zu bringen und man kann bei ihrer Anwendung etwas von dem Dampfe einer leichtflüchtigen Flüssigkeit in den Mund bekommen, wenn man aufhört zu blasen oder wenn man wegen niedrigen Standes der Flüssigkeit gezwungen ist, anfangs an dem Blasrohr zu saugen.

Der gewöhnliche Giftheber ist durch eine kleine Abänderung so einzurichten, dass er sich ausser auf gewöhnliche Weise auch durch

Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16.



Blasen in Gang bringen lässt. Fig. 14 zeigt den abgeänderten Heber in verkleinertem Maassstabe, Fig. 15 den charakteristischen Theil desselben in natürlicher Grösse. Durch kräftiges Blasen bei c bringt man den Heber leicht zum Fliessen, wenn die zu überwindende Druckhöhe nicht mehr als 30 Centimeter Wasser beträgt und die Weite des Hebers nicht zu gross ist. Wie bei allen Apparaten, bei denen die Saugwirkung eines Luftstroms in's Spiel kommt, ist auch hier die Wahl richtiger Dimensionen von Wichtigkeit. Es ist zweckmässig, die Oeffnung a 1,5 ^{mm}, die Oeffnung b und die Weite aller Röhren 5^{mm}, den Abstand von a bis b 25^{mm} gross zu machen.

Der sog. französische Heber mit gleich langen, unten wieder aufwärts gebogenen Schenkeln, der den Vorzug hat, nicht auszulaufen, wenn man ihn aus der Flüssigkeit hebt, würde vielleicht mehr, als es der Fall ist, gebraucht werden, wenn er nicht unbequem zu füllen wäre und keinen springenden oder schief ablaufenden Strahl gäbe. Beide Uebelstände lassen sich vermeiden; der in Fig. 16 abgebildete französische Heber ist wie ein gewöhnlicher Giftheber anzusaugen und gibt einen gerade abwärts gerichteten Strahl. (In Wirklichkeit wird man die 3 Rohrstücke, welche den unteren Theil des linken Schenkels bilden, nicht — wie in der Figur der Uebersichtlichkeit wegen gezeichnet — in einer Ebene, also im Querschnitt

nicht so: ooo, sondern möglichst nahe aneinander, also im Querschnitt so: ₒᵒₒ anbringen). Beiläufig sei noch bemerkt, dass ein französischer Heber mit weitem Rohr langsam ausgehoben werden muss, damit nicht die rasch fliessende Flüssigkeit in Folge des Beharrungsvermögens ausläuft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Entdeckung der salpetrigen Säure in natürlichen Gewässern und anderen sehr verdünnten Lösungen derselben.

Von

R. Fresenius.

Die Methode der Entdeckung salpetriger Säure in natürlichen Gewässern durch Jodkalium-Stärkekleister unter Zusatz einer Säure lässt, wie sich aus den oben mitgetheilten Erfahrungen von Kämmerer (dieser Band S. 377) und Aeby (daselbst S. 378) ergibt, an Zuverlässigkeit und Genauigkeit zu wünschen übrig, selbst wenn man sich zum Ansäuern nur der Essigsäure*) bedient.

---

*) Durch die Anwendung der Essigsäure wird die Empfindlichkeit der Reaction ganz ausserordentlich geschwächt. Um sich von dieser Thatsache, die offenbar darauf beruht, dass in einer Jodkaliumlösung durch Essigsäure Jodwasserstoffsäure nur schwierig und in geringer Menge in Freiheit gesetzt wird, zu überzeugen, braucht man nur eine Lösung von reinem salpetrigsaurem Kali in Wasser ausserordentlich stark zu verdünnen und eine Probe mit Jodkaliumstärkekleister und Essigsäure, eine zweite mit Jodkaliumstärkekleister und verdünnter Schwefelsäure zu versetzen. Ist die Verdünnung so, dass in der mit Schwefelsäure angesäuerten Probe nur eben noch eine Reaction eintritt, so bleibt die mit Essigsäure angesäuerte ganz farblos, — ist die Verdünnung aber so, dass in der mit Schwefelsäure angesäuerten Probe noch sofort mässige Blaufärbung eintritt, so wird die mit Essigsäure angesäuerte erst nach längerer Zeit röthlich. Mir scheint demnach der Umstand, dass Kämmerer (a. a. O. S. 377) öfters Wasser

Ich freue mich daher, eine Methode mittheilen zu können, welche alle diese Unsicherheiten ausschliesst. Sie beruht auf der einfachen, aber so weit meine Erfahrung reicht, bisher nicht bekannten Thatsache, dass sich sehr verdünnte Lösungen freier salpetriger Säure destilliren lassen, ohne dass die salpetrige Säure zersetzt wird.

Der folgende Versuch I. wird dies beweisen.

Wasser wurde mit einer sehr geringen Menge einer Lösung von salpetrigsaurem Kali versetzt, aber doch mit soviel, dass eine Probe der Lösung mit Jodkalium, Stärkekleister und Essigsäure versetzt, sofort eine tief schwarzblaue Jodstärke-Ausscheidung lieferte.

a. 250 CC. der Flüssigkeit wurden, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, mit einer sehr verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali versetzt, bis die Flüssigkeit auch nach langer Zeit dauernd röthlich blieb. Man verbrauchte 8,2 CC.

b. 250 CC. derselben Lösung wurden mit Essigsäure angesäuert und etwa die Hälfte abdestillirt. Als Vorlage diente ein 250 CC. fassender Kolben. Nach dem Auffüllen desselben mit reinem Wasser bedurfte das auf diese Weise auf 250 CC. gebrachte Destillat 7,5 CC. derselben Chamäleonlösung.

Da 35,0 CC. der Chamäleonlösung . 0,02 Grm. Eisen und somit 0,0068 Grm. salpetriger Säure entsprachen, so enthielten die 250 CC. im Versuche I. a 0,00159 Grm. salpetrige Säure und das Destillat I. b 0,00146 Grm., d. h. nur 0,00013 Grm. weniger, und es ergibt sich somit, dass bei Destillation einer wässrigen Lösung von salpetriger Säure, welche im Liter nur 0,006 Grm. salpetrige Säure enthält, ein irgend nennenswerther Verlust daran nicht entsteht.

Steigert man aber die Concentration, so nimmt auch der Verlust zu, den man bei der Destillation erleidet, wie sich dies aus den nachstehenden Versuchen II—IV, die in derselben Weise wie der oben erwähnte ausgeführt wurden, erkennen lässt:

---

fand, in welchen beim Versetzen mit Jodkaliumstärkekleister und Schwefelsäure Bläuung entstand, während sie beim Versetzen mit Jodkaliumstärkekleister und Essigsäure keine Reaction gaben, sich einfach auch daraus erklären zu lassen, dass die Reaction bei Zusatz von Schwefelsäure viel empfindlicher ist, als bei Zusatz von Essigsäure.

Gehalt an salpetriger Säure in 250 CC.

Versuch.	In der ursprünglichen Flüssigkeit:	Im Destillate:	Verlust:
I.	— 0,00159 Grm.	— 0,00146 Grm.	— 0,00013 Grm.
II.	— 0,00340 «	— 0,00260 «	— 0,00080 «
III.	— 0,00640 «	— 0,00530 «	— 0,00110 «
IV.	— 0,01150 «	— 0,00670 «	— 0,00480 «

Der Werth der auf diese Art bewiesenen Thatsache, im Hinblick auf die Erkennung der salpetrigen Säure in natürlichen Gewässern oder anderen sehr verdünnten Lösungen, liegt auf der Hand; denn es werden durch das Destillationsverfahren nicht allein alle die Körper von der Reaction auf Jodkaliumstärkekleister ausgeschlossen, welche unfähig sind, sich zu verflüchtigen, wodurch der Reaction eine viel grössere Zuverlässigkeit verliehen wird, sondern es wird auch ihre Empfindlichkeit in hohem Grade gesteigert, weil bei dem Destillationsverfahren in den erst übergehenden 10 oder 20 CC. schon der grösste Theil der in einer grösseren Wassermenge vorhandenen salpetrigen Säure enthalten ist.

Von welcher Bedeutung der letztere Punkt ist, ergibt sich sogleich, wenn man eine Lösung von salpetrigsaurem Kali so stark verdünnt, dass man mit Jodkaliumstärkekleister und Essigsäure oder auch mit Jodkaliumkleister und verdünnter Schwefelsäure eine Reaction nicht mehr erhält, diese dann — etwa in der Menge von 300 CC. — unter Zusatz von etwas Essigsäure der Destillation unterwirft und die überdestillirenden Tropfen in mit Schwefelsäure angesäuertem Jodkaliumstärkekleister auffängt. Man erhält in dem Falle sofort eine ganz starke Bläuung. Man erkennt, dass man bei dieser Art des Operirens den Vortheil die zu untersuchende Flüssigkeit nur mit Essigsäure anzusäuern mit dem verbindet, die Jodwasserstoffsäure durch Schwefelsäure in Freiheit zu setzen und hierdurch die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend zu steigern.

Versuche, die Destillation im Kohlensäurestrom zu bewerkstelligen, um dadurch einer Oxydation der salpetrigen Säure vorzubeugen und das Uebergehen der salpetrigen Säure zu erleichtern und zu beschleunigen gaben keine wesentlich besseren Resultate als die gewöhnliche Destillation.

Gleiche Resultate wie bei der ganz verdünnten Lösung salpetrigsauren Kalis erhielt ich bei Prüfung eines Regenwassers und eines wässrigen Auszugs von Ackererde, welche beide bei directer Prüfung eine Reaction nicht mehr lieferten.

Bei Anwesenheit von reinen salpetersauren Salzen in der mit Essigsäure angesäuerten und der Destillation unterworfenen Flüssigkeit erhält man kein den Jodkaliumstärkekleister bläuendes Destillat, und es wird somit durch die Anwesenheit solcher die Anwendbarkeit der Destillationsmethode nicht beeinträchtigt.

Auch als 300 CC. Wasser mit 1 Grm. reinem salpetersaurem Kali und 1 Grm. Chlornatrium versetzt, mit Essigsäure angesäuert und im Destillirapparate erhitzt wurden, bläute das Destillat angesäuerten Jodkaliumstärkekleister nicht.

Ich glaube, dass durch die verbesserte Methode der Nachweisung der salpetrigen Säure auch ein recht geeignetes Mittel geboten ist, die so interessanten Beobachtungen Schönbein's über das Auftreten salpetrigsaurer Salze bei Oxydationsprocessen etc. zu vervollständigen und behalte mir in dieser Beziehung weitere Mittheilungen vor.

Dogma oder Beweis.

Im Schlussworte zur zweiten Auflage seiner «modernen Theorien der Chemie» sagt Lothar Meyer S. 362:

«In der That neigt die jüngere Generation, wie die chemische Literatur unserer Tage zeigt, weit mehr als die ältere zu einer dogmatischen Behandlung der Chemie etc.»

Die Wahrheit dieses Ausspruchs wird jedem erkennbar, wenn er in Alexander Naumann's Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1871 S. 268, bei dem Referate über die von mir an die moderne Chemie gerichtete Bitte*) die Randbemerkung liest «Einseitig reactionäre Anschauung der Chemie», denn es ergibt sich daraus, dass der Verfasser dieser Randbemerkung der Ansicht ist, meine Fragen, wodurch sich Chromsäure von sogenannter Dichromsäure, Schwefelsäure von sogenannter Pyroschwefelsäure, Borsäure von Pyro- und Meta-Borsäure unterscheiden etc., seien völlig unberechtigt, weil sie sich gewissen chemischen Theorien, welche man die jetzt herrschenden zu nennen liebt, nicht anbequemen.

---

*) Diese Zeitschrift 10, 202.

Würden solche Anschauungen in der Chemie maassgebend, dürfte man nicht mehr nach den Gründen von Behauptungen — nicht mehr nach den unterscheidenden Merkmalen von willkürlich als verschieden aufgestellten Körpern fragen, so träte einfach das Dogma an die Stelle des Beweises und wie es unter solchen Umständen zu geschehen pflegt, tritt dann auch sofort die wegwerfende Beurtheilung an die Stelle unparteiischer Prüfung und ruhiger Beantwortung.

Dass durch eine solche Art der Behandlung wichtiger Fragen die Wissenschaft gefördert und ihre Würde gewahrt werde, muss ich entschieden in Abrede stellen.

Wiesbaden, 20. Dec. 1873.

R. Fresenius.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Zur quantitativen Spectralanalyse. Die Verwendung des Spectralapparates zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen wurde zuerst von H. Schiff*) und K. Vierordt**) angeregt. R. Hennig***) hat sich neuerdings mit demselben Gegenstande beschäftigt und die von ihm befolgte Methode mitgetheilt.

Verfasser geht von folgenden Grundsätzen aus.

Gleichliegende Absorptionsstreifen der Spectren von verschiedenprocentigen Lösungen eines und desselben Farbstoffes zeigen ein Lichtab-

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **10,** 353.

) Diese Zeitschrift **10, 351, 486; **11,** 429.

***) Poggendorff's Annalen **149,** 349.

sorptionsvermögen, welches dem Procentgehalte der Lösungen umgekehrt proportional ist. Oder umgekehrt: Zeigen gleichliegende Absorptionsstreifen gleiches Lichtabsorptionsvermögen, so verhalten sich bei ungleichen Concentrationsgraden die Flüssigkeitsschichten umgekehrt wie die Concentrationsgrade.

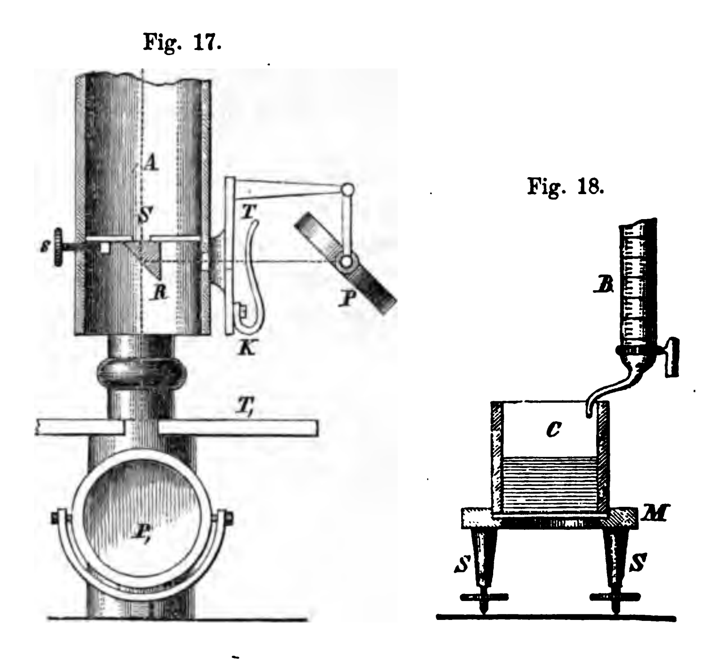
Beide Sätze gründen sich darauf, dass bei wachsender Dicke der Schicht irgend eines Licht absorbirenden Mediums, welches der Spectralbeobachtung unterworfen wird, das Lichtabsorptionsvermögen der einzelnen Schichten ihrer Dicke proportional ist.

Zur praktischen Verwendung des Vorstehenden ist also zuerst eine Vorrichtung nöthig, welche es gestattet, die beobachtete Flüssigkeitsschicht nach Belieben höher oder niedriger machen zu können und es zugleich zulässt, mit möglichster Genauigkeit die Höhe derselben zu bestimmen.

Die Ausführung dieser Hauptbedingungen hat der Verfasser dadurch wesentlich erleichtert, dass er einen Spectralapparat anwendet, der eine verticale Aufstellung erlaubt. Die Einrichtung desselben wird durch Fig. 17 und Fig. 18 veranschaulicht. Die Beschreibung gebe ich am besten mit des Verfassers eigenen Worten: »Der benutzte Spectralapparat

Fig. 17.

Fig. 18.



(siehe die schematische Profil-Zeichnung Fig. 17)*) ist nach Janssen-Hofmann'scher Construction verfertigt und hat ein Stativ, welches einem grossen Mikroskopstativ ähnlich, mit einem mit Oeffnung versehenen Objecttisch ausgerüstet und auch noch zur Aufnahme eines allseitig verstellbaren Spiegels hergerichtet ist. Gewöhnlich lässt sich jedes grössere Mikroskopstativ leicht zur Aufnahme des Spectroskopes einrichten dadurch, dass man eventuell die Tubusröhre bis zur leichten Reibung mit Kork ausfüttert. Das Spaltrohr des Spectralapparates ist etwas abweichend von der gewöhnlichen Weise construirt. Zur Abhaltung des sämmtlichen fremden Lichtes ist die Spaltvorrichtung etwa 2,5 Centimeter vom Rande innerhalb des Rohres angebracht und der überstehende Rand aussen mit einem Tischchen an der Seite versehen, welches in der Mitte eine Oeffnung hat, die mit dem Reflexionsprisma correspondirt. Dieses Tischchen dient zur Aufnahme des Objectes, das mit Federklammern darauf befestigt wird. Das Object wird ebenso, wie das Spaltrohr von unten, durch einen ganz gleichen versilberten Planspiegel von der Seite erleuchtet; die allseitige Beweglichkeit beider Spiegel gestattet aber zugleich sie auf dieselbe Lichtquelle einzustellen. Der Flüssigkeitsbehälter (G_1), welcher auf den anderen Objecttisch kommt, hat folgende Einrichtung (siehe Fig. 18). Ein ringförmiges Glasgefäss C, ein Stück von einer genau calibrischen Glasröhre, ist unten durch eine gut plangeschliffene Glasplatte geschlossen und in den Falz des Messingringes M eingesetzt, dessen drei Stellschrauben S gestatten, dem Gefäss eine völlig horizontale Stellung zu geben.

Am besten hält man sich Gefässe von verschiedener Höhe vorräthig und gibt ihnen eine innere Weite von 1—2 Centimeter.

Man bestimmt alsdann in diesen Gefässen, welche Höhe eine genau gemessene Quantität Wasser in ihnen einnimmt, und kann hieraus dann leicht diese Höhe für jede beliebige Quantität Wasser durch Rechnung finden.

---

*) Es ist darin:
A Spaltrohr.
S Spalt nebst Schraube s.
R Reflexionsprisma.
T seitlicher Objecttisch.
T_1 horizontaler Objecttisch.
P und P_1 Spiegel.
K Federklammer.

Für den seitlichen Objecttisch benutzt man ähnliche Gefässe (G_2), aber ohne den Messingring und durch eine federnde Vorrichtung von beiden Seiten mittelst aufgelegter Glasplatten verschliessbar. Die Höhe dieser Gefässe wird durch genaue Messung festgestellt.

Ausserdem bedarf man noch einer in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilten Bürette B mit Glashahn.«

Zur Beobachtung füllt man das seitliche Objectgefäss mit der zu untersuchenden Lösung, während das horizontale Gefäss zur Aufnahme einer ebensolchen Lösung, aber von genau bekanntem Gehalt dient. Vorher muss jedoch noch der Lichtverlust bestimmt werden, welchen das zweite Spectrum durch das Reflexionsprisma, die Ungleichheit der Gefässe etc. gegenüber dem anderen erleidet. Dieser Verlust ist für die verschiedenen Concentrationsgrade einer und derselben Flüssigkeit stets gleich und es genügt deshalb eine einmalige Bestimmung desselben für jede Flüssigkeit. Zu diesem Zwecke füllt man G_2, G_1 und die Bürette B (Fig. 18) z. B. mit einer Farbstofflösung von bestimmtem Gehalte und zwar G_1 ungefähr so weit, dass die Schicht darin etwas niedriger steht als in der Glaszelle G_2, ebenso füllt man die graduirte Bürette mit der genannten Flüssigkeit. Dann richtet man den Apparat so, dass beide Spiegel gegen Object und Lichtquelle (Petroleumflamme) gleich geneigt sind und tropft hierauf aus der Bürette so viel zu der Lösung in G_1, dass die beobachteten Absorptionsstreifen der beiden übereinanderliegenden Spectra von G_1 und G_2 gleiche Intensität besitzen.

Da der Streifen im Spectrum von G_2 durch die angeführten Ursachen dunkler erscheint, so muss die Schicht h_1 natürlich höher sein als h_2*), um eine eben so grosse Absorption zu veranlassen. Der Unterschied beider Schichten $h_1 - h_2$ ist demnach der Werth, den wir in allen Fällen dem erhaltenen Ausdruck für die Schicht in G_1 zuzählen müssen, um genaue Resultate zu erlangen.

Bei verschiedenen Concentrationen werden die Differenzen zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten bedeutend erheblicher sein. Es wirkt aber nicht allein der gelöste Farbstoff absorbirend auf die betreffenden Spectralregionen, sondern auch das Lösungsmittel hat seinen Antheil daran, und um den daraus resultirenden Fehler zu vermeiden, müssen wir den Werth für den Unterschied der beobachteten Flüssigkeitssäulen, multiplicirt mit dem Absorptionscoëfficienten des Lösungsmittels, in Abzug bringen.

*) h_1 bezeichnet die Höhe der Flüssigkeitsschicht in G_1, h_2 die Höhe der Flüssigkeitsschicht in G_2.

Um die Beobachtung der Helligkeitsunterschiede der betreffenden Absorptionsstreifen zu erleichtern, bedient sich der Verfasser einer ähnlichen Abblendungsvorrichtung wie Vierordt. In dem Ocularrohr des Beobachtungsfernrohres sind an der Stelle, wo die gewöhnliche Blende und auch das Fadenkreuz sich befinden, auf zwei einander gegenüberliegenden Stellen Oeffnungen von etwa 3^{mm} Höhe gemacht, welche fast den ganzen Umfang des Rohres bis auf zwei Stellen von je 0,5^{cm} durchschneiden. Durch diese Schlitze lässt sich eine Platte hin- und herschieben, welche in der Mitte eine durch s'Gravesand'sche Schneiden verschliessbare Oeffnung hat. Die Schneiden sind von aussen durch eine Schraube beweglich und gestatten eine beliebige Verengerung der Spalte.

Gerade diese Abblendungsvorrichtung trägt, worauf auch schon Vierordt aufmerksam gemacht hat, sehr viel zur Schärfe der Resultate bei.

Neue Indicatoren für die Acidimetrie und Alkalimetrie. R. Fittig*) empfiehlt das von ihm dargestellte Mesitylenchinon zur Verwendung anstatt der Lackmustinktur bei der Maassanalyse.

Das Mesitylenchinon löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer. Die Lösungen sind gelb gefärbt; durch alkalisch reagirende Körper wird die gelbe Farbe in eine tief violettrothe umgewandelt; beim Ansäuern wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt.

Nach dem Verfasser ist diese Reaction weit empfindlicher als die mit Lackmus und Curcuma, denn schon durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Mesitylenchinon mit Brunnenwasser wird durch den darin enthaltenen kohlensauren Kalk der ätherischen Lösung das Chinon entzogen und das Wasser nimmt eine prachtvoll violette Farbe an.

Das Mesitylenchinon lässt sich leicht darstellen durch Behandlung einer wässerigen Lösung von salzsaurem Diamidomesitylen mit schwachen Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, sehr verdünnte Lösung von Chromsäure) und destillirt mit den Wasserdämpfen über. In reinem Zustande bildet es lange, schön rothe Nadeln, die bei 101—102^{0} C. schmelzen.

Zu gleichem Zwecke empfiehlt Eugen Schaal**) das Alizarin. Die rothe Farbe der alkalischen Lösungen desselben wird durch Ansäuern bekanntlich in eine gelbe übergeführt.

*) Tageblatt der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden No. 8 pag. 108.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 6, 1180.

Nach dem Verfasser ist eine Alizarinlösung weit empfindlicher als Lackmus, er hat nämlich gefunden, dass $^1/_{300000}$ Alkali durch dieselbe noch deutlich angezeigt, sowie dass eine neutrale Alizarinlösung bei starker Verdünnung von 0,0007 *) Salzsäure noch gelb gefärbt wird.

Die Alizarinlösung bereitet Schaal in der Art, dass e. überschüssiges Alizarin mit einem Tropfen Carbolsäure in Kalilauge kochend löst und vom Alizarin kalt abfiltrirt. Eine derartige Lösung hat sich leicht bedeckt circa $^1/_2$ Jahr gut gehalten, während eine Lösung ohne Carbolsäure nach einigen Wochen zersetzt war.

Die Reaction ist schärfer, wenn man zuerst mit Säure übersättigt und dann mit Lauge zurücktitrirt. Sobald die gelbe Farbe in Rosa übergeht, ist die Säure abgestumpft; die kleinste Spur Alkali genügt hierzu.

Tränkt man Papierstreifen mit einer alkoholischen Alizarinlösung einerseits und mit der oben beschriebenen neutralen Alizarinlösung andererseits, so hat man einen Ersatz für rothes und blaues Lackmuspapier.

Anwendung des monochromatischen Lichtes der Natriumflamme zur besseren Erkennung des Farbenwechsels der Lackmustinktur bei der Alkalimetrie. Bekanntlich ist es schwierig bei Licht den Farbenwechsel der Lackmustinktur zu erkennen. Da aber in Rübenzuckerfabriken häufig auch bei Nacht alkalimetrische Versuche angestellt werden müssen, so suchte L. d'Henry **) nach einem Mittel, welches die Erkennung der Farbenveränderung der Lackmustinktur auch des Nachts ermögliche und fand ein solches in dem Lichte der Natriumflamme. Bei diesem intensiv gelben Licht erscheint nämlich die rothe Lackmustinktur farblos wie Wasser, die blaue Tinktur hingegen schwarz und undurchsichtig wie Tinte. Der Uebergang von farblos in schwarz ist sehr scharf, aber auch sehr plötzlich und erfordert deshalb besonders sorgfältiges Arbeiten.

Die Titrirungen nimmt man nach dem Vorschlage des Verfassers zweckmässig in einer Dunkelkammer vor, welche nur durch Natriumlicht erleuchtet ist. Die dazu nöthige Vorrichtung ist äusserst einfach, in die nichtleuchtende Flamme eines Bunsen'schen Brenners bringt man am Oehr eines Platindrahtes eine Kochsalzperle.

---

*) Im Original ist keine nähere Bezeichnung angegeben; es sind wohl Gramme gemeint.

**) Compt. rend. 76, 222.

Verfasser hält den Uebergang von farblos in schwarz beim Natriumlicht für schärfer als den von roth in blau bei Tageslicht und empfiehlt sein Verfahren namentlich auch für gefärbte Flüssigkeiten (wie sie in der Zuckerfabrikation häufig vorkommen), welche sich auf gewöhnliche Weise gar nicht titriren lassen.

Einen Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes von Flüssigkeiten bei normalem Barometerstand von 760 Mm. hat H. Bunte*) construirt. Ich muss mich bezüglich desselben mit dem Hinweise auf die Originalabhandlung begnügen.

Ueber Temperaturmessung mit Hülfe der Elektricität hat C. William Siemens**) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, welche keinen Auszug gestattet und auf die ich deshalb nur aufmerksam machen kann.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Zur Erkennung der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffes (Diamant, Graphit, amorphe Kohle) neben einander, gibt Berthelot in einer grösseren Abhandlung über die Modificationen des Kohlenstoffes***) ein Verfahren an, welches sich auf das verschiedene Verhalten der drei Modificationen des Kohlenstoffes gegen chlorsaures Kali und rauchende Salpetersäure bei einer Temperatur von 50—60° C. gründet.

Der Verfasser schildert dies Verhalten wie folgt.

»Diamant und zwar sowohl gewöhnlicher als auch schwarzer wird selbst bei wiederholter und andauernder Behandlung mit den genannten Agentien nicht merklich oxydirt.

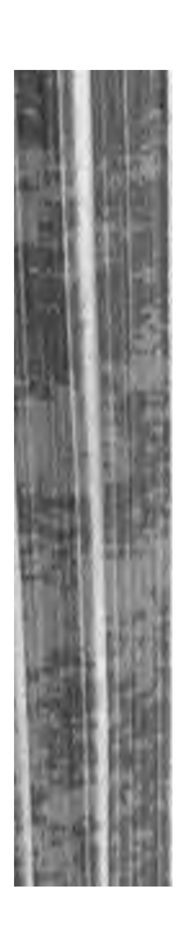
Die verschiedenen Varietäten des amorphen Kohlenstoffes werden vollständig in gelbbraune, in Wasser lösliche humusartige Säuren verwandelt. Die Eigenschaften dieser Säuren variiren nach der Varietät des Kohlenstoffes, welchem sie entstammen.

---

*) Ann. Chem. & Pharm. **168**. 139.

) Chem. News **26, 152 u. 164.

***) Annales chim. et phys. [4 série] **19**, 392.



fünffachen Gewicht ebenfalls fein gepulverten chlorsaure
dann fügt man nach und nach in kleinen Quantitäten r
säure zu, bis die Masse teigig geworden ist. Hierbei is
sicht nöthig, weil sonst leicht Explosionen eintreten; nan
nie mehr als 5 Grm. Kohlenstoff der Operation unterwe
wird in einem kleinen offenen Kölbchen einige Stunden
überlassen, hierauf 3 bis 4 Tage lang ununterbrochen a
stens 60 ^{0} C. erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und
mit heissem Wasser ausgewaschen **). Schliesslich wird
bliebene Rückstand getrocknet und untersucht. Gewöhnli
ganze Reihe von Operationen vier-, fünf-, sechsmal, ja n
holen, um eine vollständige Löslichmachung des amorphen
eine vollständige Ueberführung des Graphits in Graphits

Die Entscheidung der Frage, ob eine Substanz I
oder Kohle sei, ist mit Hülfe dieses Verfahrens äusserst
riger gestaltet sich die Aufgabe, wenn man es mit Gemen

Berthelot macht in dieser Hinsicht folgende Mit

«1. Gemenge von Diamant und amorpher Kohle.

Durch wiederholte Behandlung mit den obengena
kann man die amorphe Kohle völlig in Lösung bringen,
mant unverändert zurückbleibt.

2. Gemenge von Graphit und amorpher Kohle.

Die amorphe Kohle wird durch wiederholte Behan
vollständig aufgelöst, der Graphit hingegen in unlösliche

grüne Graphitsäure übergeführt. Die Graphitsäure kann dann, wie im Folgenden gezeigt wird, zerstört und löslich gemacht werden, so dass schliesslich aller der Operation unterworfene Kohlenstoff verschwunden ist.

3. Gemenge von Diamant, Graphit und amorpher Kohle.

Durch wiederholte Behandlung in der mitgetheilten Art wird die amorphe Kohle gelöst und es hinterbleibt ein Gemenge von Graphitsäure und Diamant. Dieser Rückstand wird in einer an einem Ende geschlossenen Röhre stark erhitzt, wodurch die Graphitsäure in Pyrographitsäure übergeht. Oxydirt man nun wieder mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure, so liefert die Pyrographitsäure, unter Regeneration einer geringen Menge Graphitsäure, lösliche Körper, welche durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Der Rückstand wird wieder geglüht und behandelt wie eben angegeben, es hinterbleiben dann nur noch Spuren von Graphitsäure; durch Wiederholung der Operation gelingt es endlich, alle Graphitsäure zu entfernen, so dass schliesslich nur noch der Diamant zurückbleibt.«

Für praktische Zwecke ist hauptsächlich die quantitative Bestimmung der amorphen Kohle und des Graphites von Wichtigkeit. Für beide Bestimmungen ist es erforderlich, die Formel oder doch wenigstens die procentische Zusammensetzung der Graphitsäure mit absoluter Sicherheit zu kennen, sowie ferner zu wissen, dass verschiedene Varietäten von Graphit unter den angegebenen Verhältnissen stets eine Graphitsäure von constanter Zusammensetzung (wenn auch von verschiedenen physikalischen Eigenschaften) liefern.

Da aber bis jetzt die procentische Zusammensetzung der Graphitsäure noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist*) und keine Untersuchungen darüber vorliegen, ob die verschiedenen Varietäten des Graphits bei der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure in der That stets eine gleich zusammengesetzte Graphitsäure liefern, so kann das von Berthelot vorgeschlagene Verfahren bis zur Aufklärung der beiden erwähnten Punkte nur für qualitative Zwecke oder höchstens für solche quantitativen Bestimmungen verwandt werden, bei welchen man sich mit einem nur annähernd genauen Resultat begnügt. (H. F.)

---

*) Brodie gibt $C_{11} H_4 O_5$. Gottschalk $C_{33} H_{12} O_{18}$ als Formel der Graphitsäure an, vergl. Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie 6. Aufl. Bd. I, 2te Abtheilung p. 80.

Zur Erkennung des Cäsiums neben Kalium und Rubidium. Nach F. Stolba's*) Angaben lässt sich Cäsium durch Zinnchlorid leicht aus Lösungen abscheiden und so namentlich von Kalium und Rubidium trennen.

Die heisse, ziemlich viel überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung wird einfach mit Zinnchloridlösung versetzt, wodurch sich ein krystallinischer Niederschlag von Cäsiumzinnchlorid ausscheidet. Um denselben vollkommen rein zu erhalten, löst man ihn nach dem Auswaschen mit concentrirter Salzsäure in siedendem etwas salzsäurehaltigem Wasser und fällt wieder mit concentrirter Salzsäure.

Enthält die Lösung Ammoniak oder Ammonsalze, so mengt sich dem Niederschlage Ammoniumzinnchlorid bei, welches, wie der Verfasser gefunden hat, in concentrirter Salzsäure eben so schwer löslich ist als Cäsiumzinnchlorid. Man muss sich deshalb zur Vermeidung von Täuschungen immer zunächst von der Abwesenheit des Ammoniaks überzeugen.

Ob die Abscheidung des Cäsiums durch Zinnchlorid eine so vollständige ist, dass sie sich für die quantitative Bestimmung resp. Trennung verwerthen lässt, darüber hat der Verfasser keine Mittheilungen gemacht.

Zur Bestimmung des Ammoniaks. Die bekannte Methode der Ammoniakbestimmung, welche auf der Austreibung des Ammoniaks durch Destillation mit Kali- oder Natronlauge beruht, zeigt bei der Ausführung die Unannehmlichkeit, dass das Kochen der Flüssigkeit von bedeutendem Stossen begleitet ist, namentlich dann, wenn auf Zusatz des Kalis resp. Natrons ein Niederschlag entsteht, wie dies der Fall ist, wenn das Ammoniak in einer ein Metallsalz enthaltenden Flüssigkeit bestimmt werden soll. Rüdorff**) bemühte sich deshalb, eine Verfahrungsweise ausfindig zu machen, bei welcher dieser Missstand beseitigt wird, und nach vielen vergeblichen Versuchen ist ihm dies gelungen. Statt die Flüssigkeit durch directes Erhitzen zum Kochen zu bringen, bewerkstelligt man dies durch Einleiten von Wasserdampf.***) Die hierdurch bedingten geringen Modificationen in der Construction des anzuwendenden Apparates sind selbstverständlich.

---

*) Dingl. polytechn. Journ. **198**, 225 aus den Abhandlungen d. k. böhm. Gesellsch. d. Wissenschaften 6 Folge, Bd. 4.

) Poggendorff's Annalen **149, 379.

***) Bekanntlich lässt sich durch Wasserdampf von 100° C. eine Salzlösung, deren Siedepunkt weit über 100° C. liegt, bis zum Kochen erhitzen. Vergl. Pogg. Ann. **112**, 408 auch Ann. de chim. et de phys. **20**, 325 (1822).

Der Verfasser theilt zwei nach seiner Verfahrungsweise ausgeführte Beleganalysen mit.

1. Angewandt 0,939 Grm. NH_4Cl, dessen Lösung etwas Kupfervitriol zugesetzt wurde, verbraucht Normalschwefelsäure 17,4 CC. entsprechend 0,931 Grm. NH_4Cl.

2. Angewandt 1,194 Grm. krystallisirtes Chlorkupfer-Chlorammonium, gefunden eine 1,192 Grm. des Doppelsalzes entsprechende Menge Ammoniak.

Das Verhalten der Schwefelmetalle gegen Cyankalium hat H. C. Hahn*) neuerdings untersucht und theilt darüber Folgendes mit.

Vom Cyankalium wird nicht bloss Schwefelkupfer gelöst, sondern auch leicht Schwefelgold und Schwefelsilber und bei längerer Digestion mit starker Cyankaliumlösung auch Schwefelzink und Schwefeleisen.

Die Trennung des Silbers vom Kupfer durch Versetzen der Lösung beider in Cyankalium mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium wird in Folge dieser Beobachtung hinfällig.

Die Lösung von reinem gefälltem Schwefelkupfer in cyansaures Kali enthaltendem Cyankalium gab mit Einfach-Schwefelnatrium, selbst in grossem Ueberschuss, keinen Niederschlag; Nitroprussidnatrium verursachte violette Färbung; Salzsäure fällte das gelöste Schwefelkupfer wieder aus und im Filtrate konnte mit Eisenchlorid kein Rhodan nachgewiesen werden, es entstand jedoch eine purpurrothe Färbung, als die kupferhaltige Lösung nach dem Kochen mit Salzsäure angesäuert wurde. Zu einer solchen Lösung gesetzter Schwefel blieb in der Kälte ohne Reaction, bei längerem Kochen wurde jedoch alles Kupfer gefällt und das Filtrat enthielt Mehrfach-Schwefelkalium und Rhodankalium.

Ein Erz, das 4,869 p. m. Silber als Schwefelsilber enthielt, wurde drei Tage lang mit starker Cyankaliumlösung digerirt; der ausgewaschene Rückstand enthielt 0,485 p. m. Silber.

Eine andere Probe, welche mit einer gleich starken Lösung gekocht wurde, hinterliess einen Rückstand mit nur 0,377 p. m. Silber.

Eine Lösung von reinem Schwefelsilber in Cyankalium gab nur mit einem grossen Ueberschuss von Einfach-Schwefelnatrium einen schwarzen Niederschlag, wurde durch Nitroprussidnatrium violett gefärbt; Salzsäure schlug das Schwefelsilber nieder und das Filtrat bräunte sich nach Zusatz von Eisenchlorid langsam unter Bildung von Eisencyanürcyanid. Wurde

*) Berg- und Hüttenmänn. Ztg. **29.** 66 durch Chem. Centralbl. [N. F.] **1,** 240.

eine solche Lösung nach dem Kochen mit Salzsäure angesäuert, so gab das Filtrat mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung. Eine ebensolche Lösung schied nach Zusatz von Schwefel schon in der Kälte Schwefelsilber ab; nach längerem Kochen war die Lösung silberfrei und enthielt kein Mehrfach-Schwefelkalium oder Rhodankalium.*)

Gefälltes Schwefelzink löste sich bei zwölfstündiger Digestion in Cyankaliumlösung. Die Lösung reagirte auf Nitroprussidnatrium. Wurde sie mit Schwefel gekocht und das Filtrat angesäuert, so liess sich Mehrfach-Schwefelkalinm und Rhodankalium, aber kein Zink nachweisen.

Die Lösung von Eisensulfür in Cyankalium reagirte auf Schwefelalkalimetall; die mit Salzsäure zersetzte Lösung gab mit Eisenchlorid einen Niederschlag von Eisencyanürcyanid, ebenso nach dem Kochen und Ansäuern mit Salzsäure.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Directe Nachweisung gewisser Stoffe in frischen Pflanzen, Rinden etc. durch chemische Agentien. Zur Erkennung welche der verschiedenen Weidenrinden am reichsten an Salicin ist, befeuchtet R. Böttger**) die Innenseite einer frisch abgeschnittenen Rinde mit einem einzigen Tropfen conc. Schwefelsäure. Je intensiver purpur-roth die benetzte Stelle wird, desto sicherer kann man sein, dass die Rinde reichlich Salicin enthält. Am reichsten wurden so die Rinden von Salix vitellina (Goldweide) und S. purpurea gefunden.

Handelt es sich darum, zu prüfen, ob eine Rinde zu den Cinchoneen gehört, so braucht man dieselbe nur in getrocknetem Zustande in einem Reagensglas stark, bis zur Verkohlung, zu erhitzen; gibt sich dabei ein Anflug eines purpurrothen Farbstoffes (Bildung von Chinaroth)

---

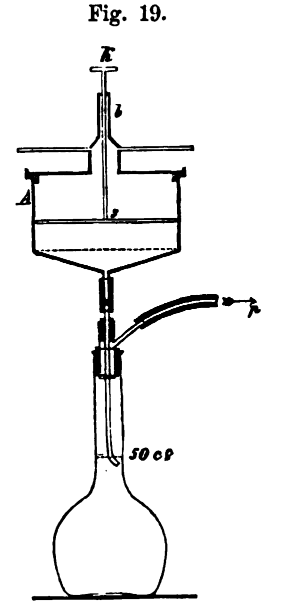
*) Auf die Löslichkeit des Schwefelsilbers in Cyankaliumlösung und die Eigenthümlichkeiten dieser Lösung hat übrigens auch schon Béchamp (Journ. de Pharm. [3] 23, 413 und Journ. f. prakt. Chem. 60, 64) aufmerksam gemacht. (H. F.)

**) Polytechn. Notizblatt. 1873. p. 257.

zu erkennen, so ist man sicher, eine Chinarinde vor sich zu haben. Zur Prüfung auf Caffeïn kocht man die Objecte mit 80 % Alkohol aus, verdampft das filtrirte Decoct zur Trockne, kocht den Rückstand mit Chlorwasser einigemal auf, filtrirt und bringt das Filtrat wiederum vorsichtig zur völligen Trockne. Benetzt man den so erhaltenen Rückstand mit einigen Tropfen destillirten Wassers, so sieht man eine schön roth gefärbte Flüssigkeit entstehen, die mit einer Auflösung von übermangansaurem Kali die grösste Aehnlichkeit hat.

Ein Dampfpressfilter zum Ausziehen breiiger, fleischiger und ähnlicher Substanzen. A. Heintz *) hat das in Fig. 19 skizzirte Dampfpressfilter **) construirt, welches die Wirkung des Filtrirens mittelst der Luftpumpe, des Pressens und des Auslaugens durch Dämpfe combinirt. Der Apparat soll durch Schnelligkeit und Intensität der Auswaschung, verbunden mit grosser Concentration des Filtrats gute Dienste leisten und sich daher namentlich zum Ausziehen breiiger, fleischiger und ähnlicher Substanzen eignen.

Fig. 19.



Das Wesentliche ist die in leichtem Messingguss ausgeführte Extractionskapsel A. Ein starkes, fein gelochtes Sieb («Centrifugenblech») liegt hohl unter dem zur Mitte sich senkenden Boden und trägt die auszudämpfende Masse, welche mit dem beweglichen Stempel s ausgepresst wird, indem man auf den Holzknopf K kräftig drückt. Die Führung der Stempelstange durch b vertritt die Stopfbüchse. Ist der Apparat gefüllt, so wird der Deckel fest aufgeschraubt; derselbe ist mit zwei Röhren versehen. Durch die eine tritt der Dampf ein, mit welchem man auszulaugen beabsichtigt (Wasser, Alkohol, Benzol etc.); durch das andere wird entweder abwechselnd mit der Dämpfung, oder gleichzeitig, Luft eingesaugt; im letzteren Falle erhält man eine Art von «Nebel-decke». Das Abzugsrohr steht mit dem zu kühlenden Sammelgefäss und der Luftpumpe p in Verbindung.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 819.

) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **9, 476.

In der abgebildeten Form verwendet der Verf. den Apparat zum Auslaugen des Rübenbreies behufs polarimetrischer Zuckerbestimmung. Dampf, der condensirt im Sammelgefäss 40 CC. einnahm, hatte so ausgelaugt, wie sonst nur die etwa zehnfache Menge heissen Wassers bezügl. Alkohols. Man erhält so, nachdem von einer gewogenen Menge Rübenbrei ein erheblicher Theil des Saftes im Apparat ausgedrückt ist, und man hierauf abwechselnd ausdämpft und nachpresst, ein so concentrirtes Filtrat, dass die endlichen Resultate der Polarisation viel genauer sind, als bei der bisher von Jicinski befolgten Methode. Die Rohrverbindungen zwischen Messingkapsel, Sammelkölbchen und Bunsen'scher Pumpe sind mit Kautschuk gedichtet; das (engere) Filtratrohr ist innerhalb des (weiteren) zur Pumpe führenden Röhrenstücks*), so dass diese doppelte Rohrverbindung noch mit Bequemlichkeit in den nur 9 mm weiten mit Marke versehenen Hals des Sammelkölbchens eingesetzt wird. Die Luftpumpe bleibt während der ganzen Operation in Thätigkeit.

Mechaniker Kuhlo in Stettin liefert den Apparat.

Reaction auf Morphin. H. Kalbruner**) hat die von Kieffer angegebene Reaction auf Morphin mit Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz einer Prüfung unterworfen. Kalbruner verwendet folgende Lösungen: 1. Lösung von krystallisirtem Eisenchlorid; 30 Gran in 4 Drachmen Wasser. 2. Lösung von rothem Blutlaugensalz; 2 Gran in 4 Drachmen Wasser.

Soll eine Flüssigkeit auf Morphin geprüft werden, so versetzt man eine kleine Quantität derselben mit 5—6 Tropfen der Eisenchloridlösung und fügt dann 3—4 Tropfen der Ferridcyankaliumlösung hinzu. Erfolgt jetzt keine blaue Färbung, so ist entweder kein Morphin zugegen oder die Quantität beträgt ein Minimum.

Bei $^1/_{4000}$ salzsaurem Morphin entsteht sogleich eine intensiv dunkelblaue Färbung.

Bei $^1/_{7000}$ ist die eintretende Färbung lichtblau.

Bei 14000-facher Verdünnung entsteht eine dunkelblau-grüne Färbung, die nach einigem Stehen dunkelblau wird. Letztere Verdünnung ist als Grenzpunkt der Reaction zu bezeichnen. Nach einigen Stunden sondern sich aus den geprüften Flüssigkeiten dunkelblaue Niederschläge

---

*) Aehnlich Carmichael, diese Zeitschrift **10**, 83.

**) Zeitschrift d. österr. Apotheker-Vereins. Bd. 11. p. 4[illegible]9.

ab. Ein bedeutender Ueberschuss von Säure verhindert die Reaction. Sonnenlicht ist zu vermeiden, und ebenso sind die Probeflüssigkeiten im Dunklen aufzubewahren oder besser frisch zu bereiten.

Ueber das Vorkommen der Arabinsäure (Gummi) in den Zuckerrüben. Zur Gewinnung der Arabinsäure aus den Zuckerrüben verfährt Scheibler *) nach folgendem Verfahren: Frischer, ohne Wasserzusatz erzielter Rübenbrei wird mittelst einer scharfen Spindelpresse möglichst vom Safte befreit, worauf man die rückständigen Presskuchen in Alkohol von 86—90% Tr. in zerbröckeltem Zustande einträgt und damit einige Stunden kalt in Berührung lässt. Man presst darauf die alkoholische Lösung ab und wiederholt diese Behandlung mit Alkohol noch einmal in gleicher Weise. Der Alkohol nimmt hierbei den Zucker, sowie die meisten übrigen Stoffe fast ebensogut und vollständig weg, als es durch Maceration mit Wasser geschehen würde, nur mit dem Unterschiede, dass das Metaarabin des Zellgewebes darin nicht aufquillt und löslich werden kann. Nachdem auch der zweite Alkoholaufguss abgepresst ist, bringt man den Presskuchen in kochendes Wasser, erhitzt einige Zeit unter Umrühren, um den Alkohol zu verflüchtigen und das Metaarabin aufzuquellen, setzt dann reine Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zu und erwärmt damit auf dem Wasserbade. Darauf presst man die erhaltene Lösung von arabinsaurem Kalk ab und behandelt sie mit Kohlensäure, um den überschüssig vorhandenen Aetzkalk zu fällen. Das Filtrat hiervon verdampft man im Wasserbade auf ein kleines Volum, filtrirt nochmals, versetzt das Filtrat mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und fällt mit starkem Alkohol in grossem Ueberschuss. Es fällt hierbei unreines Rübengummi als klebrige fadenziehende Masse heraus. Nach einigem Stehen giesst man die saure Alkohollösung ab, löst das Gummi in wenig Wasser, filtrirt wenn nöthig und fällt die Lösung abermals mit Alkohol, welche Operation man einigemal wiederholt. Bei diesem wiederholten Ausfällen schlägt sich die Arabinsäure dann nicht mehr als fadenziehendes Gerinnsel, sondern in Flocken nieder; aber wie oft man dasselbe auch wiederholen mag, es gelingt nicht, eine völlig aschenfreie Substanz zu erhalten. Etwas reiner erhält man sie zwar, wenn man die so gereinigte Säure nochmals mit Kalkmilch in das Kalksalz verwandelt, dasselbe mit Alkohol niederschlägt,

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. 6, 612.

die Lösung desselben mit Salzsäure sauer macht und wie vorhin verfährt; aber auch hierdurch entfernt man nicht alle Aschenbestandtheile.

Am aschenfreiesten und reinsten erhielt Scheibler die Arabinsäure, als er die vorläufig möglichst gereinigte Substanz nochmals in wenig Wasser löste und nun in einem verschliessbaren, schmalen, hohen Cylinder mit nur so viel Alkohol versetzte, dass ein kleinerer Theil der Säure sich ausschied, der grössere aber gelöst blieb. Nach mehreren Wochen hatte sich dann ein unreiner Bodensatz, der die meisten Aschensalze enthielt, fest abgelagert, und die überstehende abgeheberte Lösung gab nun beim völligen Ausfällen mit Alkohol eine wesentlich reinere Arabinsäure.

Sämmtliche Eigenschaften der nach dem angegebenen Verfahren aus den Rüben dargestellten Arabinsäure stimmten mit der nach meiner Methode aus dem Gummi arabicum gewonnenen überein, und ebenso zeigten die durch Spaltung aus den beiden Säuren entstehenden Zucker, welchen Scheibler den Namen «Arabinose» gibt, vollständige Uebereinstimmung.

Es ist mehr wie wahrscheinlich, dass die Arabinsäure auch in anderen Pflanzen und Pflanzentheilen vorkommt, wenigstens bin ich bei meinen fortgesetzten Arbeiten über die näheren Bestandtheile der Rebenblätter*) etc. auf gummiartige Körper gestossen, die unverkennbare Aehnlichkeit mit der Arabinsäure haben, und über die ich s. Z. berichten werde.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs. S. W. Johnson**) hat seine Methode zur Stickstoffbestimmung, bei welcher der Natronkalk durch eine Mischung von kohlensaurem Natron und Aetzkalk ersetzt wird, und worüber in dieser Zeitschrift Bd. 12 pag. 222 kurz berichtet wurde, jetzt ausführlicher beschrieben.

Das kohlensaure Salz wurde dadurch aus dem käuflichen doppeltkohlensauren Natron gefertigt, dass man letzteres so lange erhitzte, bis es keine Feuchtigkeit mehr abgab. Der gelöschte Kalk wurde auf ähnliche Weise getrocknet. Verwendet wurden a) Mischungen von gleichen

*) Diese Zeitschrift **12**, 39.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 169 pag. 69.

Theilen (dem Maasse nach) kohlensaurem Natron und gelöschtem Kalk; b) Mischungen von wasserfreiem schwefelsaurem Natron und gelöschtem Kalk. Die Mischung mit dem kohlensauren Salze ist vielleicht vorzuziehen, da die zwei Bestandtheile, nach obiger Art zubereitet, nach dem Volumen, das in diesen Versuchen von nahezu gleichem Gewichte war, gemischt werden können. Was das Sintern anbelangt, so bestand die beste Mischung mit dem schwefelsauren Salze ebenfalls aus gleichen Volumen, oder aus 2 G. Theilen des schwefelsauren Salzes auf 1 Theil gelöschten Kalk. Die erhaltenen Resultate sind in jeder Beziehung befriedigend.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Eiweissstoffe. Auf Veranlassung von M. Märcker hat O. Abesser*) eine grosse Reihe vergleichender Stickstoffbestimmungen ausgeführt, um die Angaben von Nowak und Seegen**), nach welchen die bisher allgemein als brauchbar geltende Methode des Glühens mit Natronkalk und Bestimmung des Ammoniaks nach Varrentrapp und Will unrichtige Resultate geben und mehrere Procente Stickstoff zu wenig finden lassen soll, einer experimentalen Prüfung zu unterwerfen. Die Verfasser stellten zunächst die Grösse des längst bekannten Fehlers der Varrentrapp-Will'schen Methode fest, welcher dadurch verursacht wird, dass geringe Mengen von Ammoniak durch glühenden Natronkalk zersetzt werden. Zu diesen Bestimmungen dienten Asparagin und schwefelsaures Ammon, welche bekanntlich gleiche Stickstoffmengen enthalten. Gefunden wurden im Mittel 21,105 % N anstatt 21,21 %, mithin ergab die Methode 99,5 % der gesammten Stickstoffmenge. Da dieser Fehler beim Verbrennen mit Natronkalk nie zu vermeiden ist, so haben es die Verf. für zulässig erachtet, bei ihren Stickstoffbestimmungen eine Correction nach obigem Verhältniss anzubringen. Ebenso wurde die Dumas'sche Methode auf ihre Genauigkeit für die Verhältnisse, wie dieselben bei der vorliegenden Arbeit gleichmässig eingehalten wurden, geprüft.

Die Ausführung geschah genau nach der von Nowak***) angegebenen Vorschrift, mit dem einzigen Unterschiede, dass es die Zeit nicht

*) Archiv f. Physiologie Bd. 8 pag. 195 Siehe d. Zeitschr. Bd. 12 pag. 221.
**) Diese Zeitschr. Bd. 12 pag. 316 und Bd. 11 pag. 324.
***) Diese Zeitschr. Bd. 12 pag. 102.

erlaubte, eine ebenso lange Dauer des Durchleitens der Kohlensäure einzuhalten, wie dies von Nowak geschehen ist. Es musste leider auf die von Nowak und Seegen bei ihren Controlbestimmungen erreichte vorzügliche Genauigkeit verzichtet werden, da es trotz dreistündigen Ueberleitens von CO_2 nicht gelang, alle Luft auszutreiben. Trotzdem sind die erhaltenen Resultate noch befriedigend: schwefelsaures Ammon und Asparagin lieferten im Mittel 21,51 % Stickstoff anstatt 21,21 %. — Da der Fehler nach der Dumas'schen Methode, wie dieselbe ausgeführt wurde, ein constanter ist und von der in dem porösen Kupferoxyd zurückbleibenden Luft herrührt, so haben die Verf. sich auch hier für berechtigt gehalten, eine Correction für denselben anzubringen, und es ist bei den corrigirten Zahlen unter Berücksichtigung der obigen Verhältnisse eine Stickstoffmenge von 0,9 CC. (0^0 C. 760 B.) = 0,0011 Grm. Stickstoff von dem abgelesenen Gasvolumen in Abzug gebracht. Uebrigens ändert weder die Correction beim Varrentrapp-Will'schen, noch beim Dumas'schen Verfahren das Gesammtresultat wesentlich, da dieselben bei Anwendung von 0,5 — 0,7 Grm. Substanz zur Analyse in maximo 0,2 % ausmacht.

Zu den Analysen dienten:

1) Kleber aus Weizenmehl;

2) Pferdefleisch, von Fett möglichst befreit, getrocknet und gepulvert;

3) Blutalbumin, käuflich, in der Färberei vielfach gebraucht.

Erhalten wurden folgende Mittelzahlen:

	Volumetrisch. Mittel von 2 Analysen.	n. Varrentrapp-Will. Mittel von 6 Analysen.	Differenz.
Kleber	13,16	12,94	0,22 % N.
Pferdefleisch . .	13.97	13,74	0,23 «
Blutalbumin . .	13,91	13,58	0,33 «

Nowak und Seegen erhielten ungleich grössere Differenzen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Nowak u. Seegen.	Abesser u. Märcker.
Kleber	1,50	0,22 % N.
Pferdefleisch . .	2,10	0,23 «
Albumin	3,46	0,33 «

Ein Urtheil über die Ursachen des schlechten Ausfalls der von Nowak und Seegen ausgeführten Control-Bestimmungen fällen die Verf. nicht, da ihnen ja auch die Art der Ausführung der Stickstoff-

bestimmung, sowie die Beschaffenheit des benutzten Natronkalks unbekannt ist.

Nach Märcker's Erfahrungen ist es jedoch nicht unmöglich, dass vielleicht gerade eine in bester Absicht von Nowak und Seegen ausgeübte übertriebene Sorgfalt schädlich gewesen ist. Wenn man nämlich zu Will-Varrentrapp'scher Bestimmung sehr lange Röhren nimmt, wenn man die vor der Substanz liegende Schicht von Natronkalk zu sehr starkem Glühen erhitzt, und wenn man endlich die Verbrennung sehr langsam vor sich gehen lässt, dann zeigen die auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen häufig untereinander eine schlechtere Uebereinstimmung, als diejenigen, bei welchen anscheinend sorgloser operirt wurde. Daher ist es Regel, die Röhren nicht länger als 30—35 Centimeter zu nehmen und die Verbrennung in Summa nicht länger als 1 Stunde dauern zu lassen.

Die Verf. geben gerne zu, dass die Kupferoxydmethode in Bezug auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Natronkalkmethode überlegen ist, aber sie bestreiten es auf Grund ihrer Zahlen, die selbst im Maximum nur 0,6 % Abweichung zeigen, dass man bei geübter Ausführung der Natronkalkmethode derartige Differenzen erhält, wie dieselben von Nowak und Seegen beobachtet und als der Will-Varrentrapp'schen Methode eigenthümlich erklärt sind.

Die Verf. heben ferner hervor, dass nach ihren Versuchen ein Zusatz von Zucker die Genauigkeit der Varrentrapp-Will'schen Methode nicht erhöhte, und ebenso gab die von J. Lehmann vorgeschlagene Modification, die Verbrennung in einem Wasserstoffstrom vorzunehmen, keine besseren Resultate.

Märcker hält sich danach für durchaus berechtigt an seiner ausgesprochenen Ansicht:

> «Man erhält, bei kundiger Ausführung der Varrentrapp-Will'schen Methode, vermittelst derselben den Stickstoffgehalt der Eiweissstoffe sehr annähernd richtig»

festzuhalten.

(Vergleiche auch dieses Heft p. 354 «Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Albuminate» von U. Kreusler.)

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zum Nachweis der Pikrinsäure im Biere bedient man sich nach Pohl bekanntlich der Eigenschaft des meisten Wollgarnes, aus einer Pikrinsäurelösung die Pikrinsäure völlig auf sich niederzuschlagen.

H. Brunner*) hat sich neuerdings mit diesem Gegenstande beschäftigt und gefunden, dass die Tinction der Wolle sicherer und leichter bei etwas erhöhter Temperatur (Wasserbad) und nach vorherigem Ansäuern des Bieres mit Salzsäure vor sich geht. Da sich auf der Wolle aber ausser der intensiv gelben Farbe der Pikrinsäure auch noch färbende Extractivstoffe des Bieres abscheiden, suchte der Verfasser nach einem Mittel, die Pikrinsäure von der Wolle zu trennen und selbst in kleinster vorhandener Menge noch anderweitig nachzuweisen. Es gelang ihm dies auch mittelst des folgenden Verfahrens:

Man erwärmt das Wollgarn mit Ammoniakflüssigkeit, welche demselben alle Pikrinsäure entzieht, filtrirt und concentrirt die erhaltene Lösung bis auf einen geringen Rückstand im Wasserbade, alsdann setzt man einige Tropfen Cyankaliumlösung hinzu; war nur die geringste Spur von Pikrinsäure vorhanden, so tritt eine rothe Färbung von entstehendem isopurpursaurem Kali ein.

Es ist dem Verfasser wiederholt gelungen auf diese Weise in einem Schoppen bayerischen Bieres ein Milligramm Pikrinsäure nachzuweisen.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs in den aus den Bleikammern entweichenden Gasen wendet L. Vogt**) folgendes einfache Verfahren an:

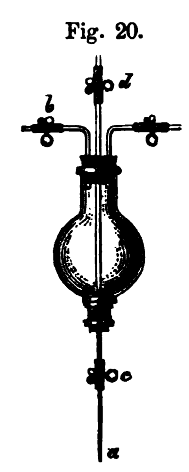
Ein Absorptionsgefäss von nebenstehender Einrichtung wird mit ausgekochtem luftfreiem Wasser gefüllt. Nachdem man sich von dem ab-

*) Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 11, 275.

**) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 7, 358.

soluten Schluss sämmtlicher Verbindungen etc. überzeugt hat, lässt man zur Aufsammlung des Gases bei a das Wasser in dünnem Strahle ausfliessen. Das bei b eintretende Gas hat, aus der Bleikammer kommend, zunächst ein Gefäss mit etwa 500 Grm. concentrirter Lösung von doppelt chromsaurem Kali zu passiren, geht dann durch einen Liebig'schen Kaliapparat mit einer dünneren Lösung von doppelt chromsaurem Kali und schliesslich durch einen mit Kalilauge gefüllten zweiten Liebig-schen Kaliapparat. Das im Absorptionsgefäss ankommende Gas besteht nur aus Stickstoff und Sauerstoff, wovon man sich leicht durch den Geruch überzeugen kann.

Fig. 20.



Nachdem sich das Absorptionsgefäss nahezu vollständig mit Gas gefüllt hat, schliesst man die Quetschhähne bei b und c und transportirt das Gefäss und das aus demselben ausgelaufene Wasser in's Laboratorium. Hier wird zunächst bei d ein Trichter aufgesetzt, mit einem Theile des ausgelaufenen Wassers gefüllt und durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes der innere und äussere Luftdruck gleich gemacht. Der Rest des ausgelaufenen Wassers wird nun gemessen und dadurch das Volum des gesammelten Gases ermittelt. Hierauf saugt man mit dem Munde bei d wieder ein Quantum Wasser aus und bringt sodann mittelst eines bei d wieder aufgesetzten Trichters zuerst eine angesäuerte Lösung von Eisenoxydulammon in das Gefäss und sodann hinreichend Ammoniakflüssigkeit, um alles Eisenoxydul niederzuschlagen. Der vorhandene Sauerstoff wird nun vom Eisenoxydul vollständig absorbirt und man bestimmt dessen Menge entweder, indem man aus einem graduirten Gefässe Wasser bei d in den Apparat fliessen lässt oder indem man durch d eine genügende Menge verdünnter Schwefelsäure eingiesst, um den Inhalt des Gefässes stark anzusäuern, dann die Flüssigkeit bei a ausfliessen lässt und den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung bestimmt.

Durch mehrfache Analysen von atmosphärischer Luft hat sich der Verfasser davon überzeugt, dass sein Verfahren hinreichend genaue Resultate liefert, es war jedoch bei häufigem Schütteln und grossem Ueberschuss von Eisenoxydul ein ganzer Tag nöthig um die Analyse zu beendigen. Bei der Analyse der Kammergase kommt man indess rascher zum Ziele, ja ein grosser Mangel an Sauerstoff oder ein sehr hoher Ge-

halt daran sind schon nach einigen Minuten an der Färbung des Eisenoxyduls zu erkennen.

Ueber die Prüfung der Shoddywolle besonders mit Hülfe des Mikroskopes hat Robert Schlesinger*) Mittheilungen gemacht, auf die ich hier nur aufmerksam machen kann.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Das Absorptionsspectrum des Hydrobilirubins. C. Vierordt**) hat das von Maly aus dem Bilirubin mit Natriumamalgam dargestellte Hydrobilirubin einer sehr eingehenden spectralanalytischen Untersuchung unterworfen. Die Arbeit erlaubt keinen Auszug und begnüge ich mich daher damit, auf das Original zu verweisen.

Zur Analyse der Frauenmilch. Die gesammten Eiweisssubstanzen aus der Frauenmilch abzuscheiden, gelingt nach Versuchen von Th. Brunner***) leicht und vollständig, wenn man die Milch mit verdünnter Essigsäure gerade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction versetzt und in die siedende Flüssigkeit ein Mittelsalz bis zur Sättigung einträgt. Die Milch nimmt dann während des Kochens wieder alkalische Reaction an, die man abermals durch Essigsäure eben zum Verschwinden bringt. Nach dem Erkalten wird dann das Coagulum, welches auch alles Fett einschliesst, mit dem Krystallbrei auf das Filter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen, was leicht von statten geht. Die Gegenwart des Krystallbreies im Niederschlage erleichtert die Ueberführung der Gerinnsel aus dem Glase auf das Filter ausnehmend, was bei der anderen Methode der Fällung des Caseïns besondere Schwierigkeiten darbietet. Der ausgewaschene Niederschlag hinterlässt beim Verbrennen nur Spuren von Salzen. Das Filtrat erweist sich bei der Prüfung mit der Xanthoproteïnprobe und mit dem Millon'schen Reagens entweder als völlig frei von Eiweiss, oder enthält höchstens so geringe Spuren, wie sie häufig der voll-

---

*) Dingler's polytechn. Journal **207**, 414.
**) Zeitschrift f. Biologie Bd. 9, p. 160.
***) Archiv f. Physiologie Bd. 7, p. 445.

ständigen Fällung von Eiweiss auch bei anderen Fällungsmethoden entgehen. Beabsichtigt man im Filtrat den Milchzucker durch Titriren zu bestimmen, so empfiehlt sich als anwendbares Mittelsalz nicht die schwefelsaure Magnesia, weil der durch die Alkalilauge entstehende Niederschlag von Magnesiahydrat die Erkennung schwacher Nuancen von Blau und Gelb geradezu unmöglich macht; man verwendet dann schwefelsaures Natron. — Auf die angegebene Weise erfährt man das Gewicht der Eiweisskörper der Milch plus dasjenige des Fettes; der Gehalt an Fett wird dann in einer anderen Portion Milch nach der vorzüglichen Methode von Trommer bestimmt und in Abzug gebracht.

Durch Verbrennen mit Natronkalk kann man die Eiweisskörper in der Milch nicht bestimmen. Brunner erhielt durch Verbrennen mit Natronkalk im Mittel 2,3 — 4,8 Mal so viel Stickstoff, als der Gehalt der Frauenmilch an Eiweisskörpern, diese als Caseïn gerechnet, entsprach.

Ueber einen neuen Bestandtheil des Harns. Bei Untersuchungen über die Umwandlung aromatischer Körper im Organismus fand F. Baumstark*) zuerst im Harne eines mit Benzoesäure gefütterten Hundes, dann in ikterischem und endlich auch in normalem Menschenharn, eine neue krystallisirende Verbindung. Der im Wasserbade zum Syrup verdunstete Harn wird noch warm mit grossen Quantitäten Alkohol gemischt, von der filtrirten alkoholischen Lösung der Weingeist abdestillirt, aus dem Rückstande, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Aether die Hippursäure ausgeschüttelt und die davon befreite Flüssigkeit nach der Uebersättigung mit Ammon mit Bleiessig vollständig ausgefällt. Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit H_2S vom gelösten Blei befreit und zum Syrup verdunstet, aus dem sich nach einigem Stehen neben Harnstoff noch andere Krystalle ausschieden, die bei der Behandlung mit Weingeist ungelöst blieben.

Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper in weissen, der Hippursäure gleichenden Säulen, die erst über 250° schmelzen, auf dem Platinblech erhitzt, dicke weisse Dämpfe unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches entwickeln, beim Erhitzen im Röhrchen ein brennbares, nach Aethylamin riechendes und Lackmus bläuendes Gas liefern. Sie sind ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich.

---

*) Berichte d. deutsch. Chem. Gesellschaft Bd. 6 pag. 883.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $\text{Є}_3\,H_8\,N_2\,\Theta$. Mit Säuren entstehen leicht lösliche Salze, mit Basen geht der Körper keine Verbindung ein. Die Lösung wird durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt. Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht Milchsäure, deren leicht lösliches Zinksalz 12,1 % Krystallwasser enthält, also Fleischmilchsäure ist. Beim Kochen mit Barytwasser entwickelt sich zuerst die Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak, dann auch der übrige Stickstoff, wahrscheinlich als Aethylamin unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt.

Aus diesen Reactionen leitet der Verfasser vorläufig die Formel:

$$NH_2 \,..\, \text{Є}\Theta \,..\, \text{Є}_2\,H_4 \,..\, NH_2$$

für diese neue Verbindung ab und erklärt die Zersetzung durch Alkalien nach folgenden Gleichungen:

$$Na\,H\Theta + NH_2 \,..\, \text{Є}\Theta \,..\, \text{Є}_2\,H_4 \,..\, NH_2 = NH_3 + Na\,\text{Є}\Theta_2 \,..\, \text{Є}_2\,H_4 \,..\, NH_2$$

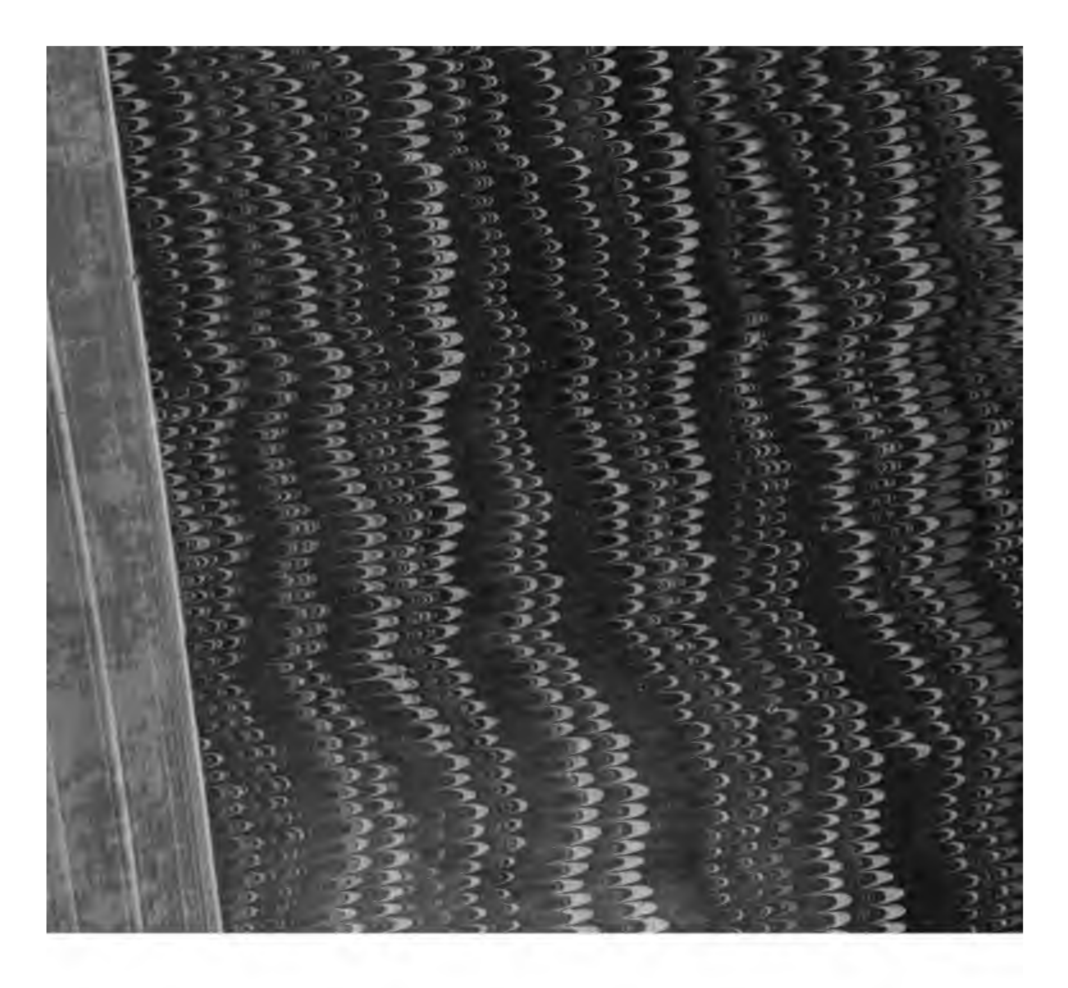
$$Na\,H\Theta + Na\,\text{Є}\Theta_2 \,..\, \text{Є}_2\,H_4 \,..\, NH_2 = \text{Є}Na_2\,\Theta_3 + \text{Є}_2\,H_5 \,..\, NH_2.$$

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen.)

Autorenregister.







U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036439455

